N-CHLORALKYLIERTE NITRIDCHLORIDE VON MOLYBDÄN, WOLFRAM UND RHENIUM

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

ULRICH WEIHER
aus Rheine (Westfalen)

Marburg/Lahn 1979

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

N-CHLORALKYLIERTE NITRIDCHLORIDE VON MOLYBDÄN, WOLFRAM UND RHENIUM

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

ULRICH WEIHER
aus Rheine (Westfalen)

Marburg/Lahn 1979

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Lahn)

als Dissertation angenommen: 28. 6. 1979

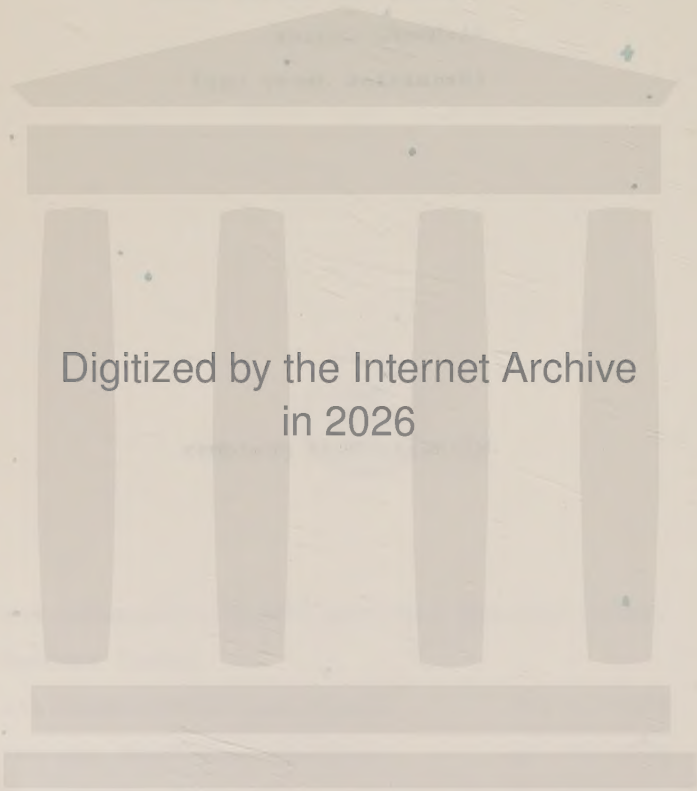
Tag der mündlichen Prüfung: 11. 7. 1979

Berichterstatter: Prof. Dr. K. Dehnicke

Mitberichterstatter: Prof. Dr. D. Babel

Schwimmer gegen den
Strom dürfen nicht er-
warten, daß dieser seine
Richtung ändert.
(Stanisław Jerzy Lec)

Michaela Hoss gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546011_0043

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Einige Synthesen und Reaktionen von Nitriden	3
III.	Methodischer Teil	7
1.	Die Nitridsynthese mit Chlorcyan	8
1.1	Versuche mit Metallchloriden der VI. und VII. Nebengruppe	10
1.2	Versuche mit Metallchloriden der V. Nebengruppe	11
1.3	Die Nitridsynthese mit Kaliumcyanid	12
2.	Die Nitridsynthese mit Trichloracetonitril	13
2.1	Versuche mit Metallchloriden der VI. und VII. Nebengruppe	13
2.2	Versuche mit Metallverbindungen der IV. und V. Nebengruppe	14
2.3	Versuch mit dem Sulfidchlorid $WSCl_4$	14
3.	Zusammenfassung	14
IV.	Charakterisierung der neu dargestellten Präparate	16
1.	N-chloralkylierte Nitridchloride des Molybdän(VI)	16

Seite

1.1 Die Kristallstruktur von Cl_3PO-(Cl_4)Mo≡N-C_2Cl_5 16

1.2 Die Infrarotspektren der Komplexe Cl_3PO-(Cl_4)Mo≡N-R 20

2. Einige Reaktionen der Verbindungen Cl_3PO-(Cl_4)Mo≡N-R 25

2.1 Reaktion an der Metall-Solvatbindung (Ligandenaustausch) 26

2.1.1 N-chloralkylierte Nitridochlorokomplexe des Molybdän(VI) 26

2.1.2 Die Infrarotspektren der Komplexe $Ph_4As[Cl_5Mo{\equiv}N\text{-}R]$ 27

2.2 Reduktion des Metalls 32

2.2.1 Ein N-chloralkylierter Nitridochlorokomplex des Molybdän(V) 33

2.2.2 Das Infrarotspektrum von $Ph_4As[Cl_4Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$ 34

2.3 Reaktion an der Mo≡N-Bindung 38

2.3.1 Die Kristallstruktur von $(Ph_4As)_2[(MoOCl_4)_2CH_3CN]$ 38

2.3.2 Das Infrarotspektrum von $(Ph_4As)_2[(MoOCl_4)_2CH_3CN]$ 42

3. N-chloralkylierte Nitridchloride des Wolfram(VI) 45

3.1 Das Massenspektrum von Cl_3PO-(Cl_4)W≡N-CCl_3 45

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Einige Synthesen und Reaktionen von Nitriden	3
III.	Methodischer Teil	7
1.	Die Nitridsynthese mit Chlorcyan	8
1.1	Versuche mit Metallchloriden der VI. und VII. Nebengruppe	10
1.2	Versuche mit Metallchloriden der V. Nebengruppe	11
1.3	Die Nitridsynthese mit Kaliumcyanid	12
2.	Die Nitridsynthese mit Trichloracetonitril	13
2.1	Versuche mit Metallchloriden der VI. und VII. Nebengruppe	13
2.2	Versuche mit Metallverbindungen der IV. und V. Nebengruppe	14
2.3	Versuch mit dem Sulfidchlorid $WSCl_4$	14
3.	Zusammenfassung	14
IV.	Charakterisierung der neu dargestellten Präparate	16
1.	N-chloralkylierte Nitridchloride des Molybdän(VI)	16

Seite

1.1 Die Kristallstruktur von Cl_3PO-(Cl_4)Mo≡N-C_2Cl_5 16

1.2 Die Infrarotspektren der Komplexe Cl_3PO-(Cl_4)Mo≡N-R 20

2. Einige Reaktionen der Verbindungen Cl_3PO-(Cl_4)Mo≡N-R 25

2.1 Reaktion an der Metall-Solvatbindung (Ligandenaustausch) 26

2.1.1 N-chloralkylierte Nitridochlorokomplexe des Molybdän(VI) 26

2.1.2 Die Infrarotspektren der Komplexe $Ph_4As[Cl_5Mo{\equiv}N\text{-}R]$ 27

2.2 Reduktion des Metalls 32

2.2.1 Ein N-chloralkylierter Nitridochlorokomplex des Molybdän(V) 33

2.2.2 Das Infrarotspektrum von $Ph_4As[Cl_4Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$ 34

2.3 Reaktion an der Mo≡N-Bindung 38

2.3.1 Die Kristallstruktur von $(Ph_4As)_2[(MoOCl_4)_2CH_3CN]$ 38

2.3.2 Das Infrarotspektrum von $(Ph_4As)_2[(MoOCl_4)_2CH_3CN]$ 42

3. N-chloralkylierte Nitridchloride des Wolfram(VI) 45

3.1 Das Massenspektrum von Cl_3PO-(Cl_4)W≡N-CCl_3 45

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Einige Synthesen und Reaktionen von Nitriden	3
III.	Methodischer Teil	7
1.	Die Nitridsynthese mit Chlorcyan	8
1.1	Versuche mit Metallchloriden der VI. und VII. Nebengruppe	10
1.2	Versuche mit Metallchloriden der V. Nebengruppe	11
1.3	Die Nitridsynthese mit Kaliumcyanid	12
2.	Die Nitridsynthese mit Trichloracetonitril	13
2.1	Versuche mit Metallchloriden der VI. und VII. Nebengruppe	13
2.2	Versuche mit Metallverbindungen der IV. und V. Nebengruppe	14
2.3	Versuch mit dem Sulfidchlorid $WSCl_4$	14
3.	Zusammenfassung	14
IV.	Charakterisierung der neu dargestellten Präparate	16
1.	N-chloralkylierte Nitridchloride des Molybdän(VI)	16

Seite

1.1 Die Kristallstruktur von Cl_3PO-$(Cl_4)Mo{\equiv}N$-C_2Cl_5 16

1.2 Die Infrarotspektren der Komplexe Cl_3PO-$(Cl_4)Mo{\equiv}N$-R 20

2. Einige Reaktionen der Verbindungen Cl_3PO-$(Cl_4)Mo{\equiv}N$-R 25

2.1 Reaktion an der Metall-Solvatbindung (Ligandenaustausch) 26

2.1.1 N-chloralkylierte Nitridochlorokomplexe des Molybdän(VI) 26

2.1.2 Die Infrarotspektren der Komplexe $Ph_4As[Cl_5Mo{\equiv}N$-R] 27

2.2 Reduktion des Metalls 32

2.2.1 Ein N-chloralkylierter Nitridochlorokomplex des Molybdän(V) 33

2.2.2 Das Infrarotspektrum von $Ph_4As[Cl_4Mo{\equiv}N$-$C_2Cl_5]$ 34

2.3 Reaktion an der $Mo{\equiv}N$-Bindung 38

2.3.1 Die Kristallstruktur von $(Ph_4As)_2[(MoOCl_4)_2CH_3CN]$ 38

2.3.2 Das Infrarotspektrum von $(Ph_4As)_2[(MoOCl_4)_2CH_3CN]$ 42

3. N-chloralkylierte Nitridchloride des Wolfram(VI) 45

3.1 Das Massenspektrum von Cl_3PO-$(Cl_4)W{\equiv}N$-CCl_3 45

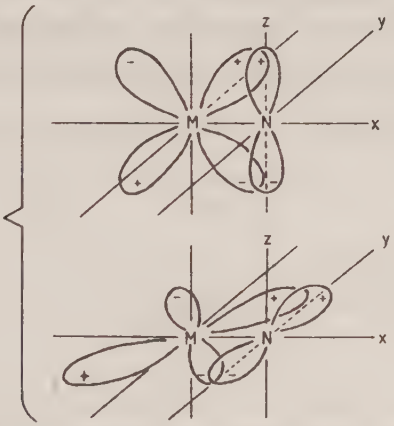
		Seite
3.2	Die Infrarotspektren der Komplexe Cl_3PO-$(Cl_4)W{\equiv}N$-R	47
4.	N-chloralkylierte Nitridochlorokomplexe des Wolfram(VI)	52
4.1	Die Kristallstruktur von $Ph_4As[Cl_5W{\equiv}N$-$C_2Cl_5]$	53
4.2	Die Infrarotspektren der Komplexe $Ph_4As[Cl_5W{\equiv}N$-R]	57
5.	N-chloralkylierte Nitridchloride des Rhenium(VI)	63
5.1	Die Kristallstruktur von Cl_3PO-$(Cl_4)Re{\equiv}N$-C_2Cl_5	63
5.2	Das Massenspektrum von Cl_3PO-$(Cl_4)Re{\equiv}N$-CCl_3	68
5.3	Die Infrarotspektren der Komplexe Cl_3PO-$(Cl_4)Re{\equiv}N$-R	69
6.	N-chloralkylierte Nitridochlorokomplexe des Rhenium(VI)	74
6.1	Die Infrarotspektren der Komplexe $Ph_4As[Cl_5Re{\equiv}N$-R]	75
7.	Zusammenfassung	80
V.	Experimenteller Teil	83
1.	Stickstoff und Glasgeräte	83
2.	Lösungsmittel	83
3.	Andere Ausgangsstoffe	84
3.1	Ph_4AsCl	84

		Seite
3.2	Chloride von Mo, W, Re, V und Nb	84
3.3	ClCN	85
4.	Umsetzungen mit Chlorcyan	88
4.1	Cl_3PO-$(Cl_4)Mo{\equiv}N$-CCl_3	88
4.2	Cl_3PO-$(Cl_4)W{\equiv}N$-CCl_3	90
4.3	Cl_3PO-$(Cl_4)Re{\equiv}N$-CCl_3	90
5.	Umsetzungen mit Trichloraceto-nitril	91
5.1	Cl_3PO-$(Cl_4)Mo{\equiv}N$-C_2Cl_5	92
5.2	Cl_3PO-$(Cl_4)W{\equiv}N$-C_2Cl_5	92
5.3	Cl_3PO-$(Cl_4)Re{\equiv}N$-C_2Cl_5	93
6.	Chlorokomplexe der N-chloralkylierten Nitridchloride	94
6.1	$Ph_4As[Cl_5Mo{\equiv}N$-$CCl_3]$	94
6.2	$Ph_4As[Cl_5Mo{\equiv}N$-$C_2Cl_5]$	95
6.3	$Ph_4As[Cl_5W{\equiv}N$-$CCl_3]$	96
6.4	$Ph_4As[Cl_5W{\equiv}N$-$C_2Cl_5]$	96
6.5	$Ph_4As[Cl_5Re{\equiv}N$-$CCl_3]$	97
6.6	$Ph_4As[Cl_5Re{\equiv}N$-$C_2Cl_5]$	97
7.	Reduktionen mit Acetonitril	98
7.1	$Ph_4As[Cl_4Mo{\equiv}N$-$C_2Cl_5]$	98
7.2	$(Ph_4As)_2[(MoOCl_4)_2CH_3CN]$	99
8.	Analytische Methoden	99
8.1	Infrarotspektren	99
8.2	Massenspektren	99
8.3	Kristallstrukturen	100
8.4	Quantitative Analysen	100
VI.	Literaturverzeichnis	102

I. Einleitung

Uebergangsmetallkomplexe mit dem Nitridoliganden N^{3-} sind in neuerer Zeit Gegenstand intensiver Forschung gewesen. Zusammen mit dem isoelektronischen Oxoliganden O^{2-} gehört er zu den stärksten bekannten π-Donoren, weshalb er neben der Stabilisierung hoher Oxidationsstufen von Metallen eine ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung von Mehrfachbindungen zeigt. Bei einigen Uebergangsmetallnitriden wird eine Metall-Stickstoff-Dreifachbindung gefunden, die bindungstheoretisch als σ- und zweifach entartete π-Bindung zu beschreiben ist:

Abb. 1



Der Nitridoligand bildet die zusätzlichen π-Bindungen durch Ueberlappung seiner entarteten besetzten p_y- und p_z-Orbitale mit leeren d-Zuständen (d_{xy}, d_{xz}) aus, daher ist es verständlich, daß solche Dreifachbindungen nur

mit Uebergangsmetallen auftreten können.
Meßbare Kriterien hierfür sind beispielsweise die gegenüber einer reinen σ-Bindung stark verkürzte Metall-Stickstoff-Bindungslänge und die sehr kurzwellig erscheinende Metall-Stickstoff-Valenzschwingung. Dreifachbindungen sind bisher ausschließlich bei Nitriden der Elemente

Ti V

Mo Ru

W Re Os

nachgewiesen.
Metall-Stickstoff-Verbindungen spielen mit Sicherheit eine Rolle zumindest für einen Teilschritt der Stickstoff-Assimilation, neuerdings werden Molybdännitride als Modellsubstanzen hierfür diskutiert [26].

II. Einige Synthesen und Reaktionen von Nitriden

Die Erforschung solcher Stoffe erfordert leistungsfähige Präparationsverfahren. Die vielseitigsten Methoden führen zu Nitridhalogeniden und sollen im folgenden kurz aufgeführt werden.
Der Azidoligand N_3^- bietet eine präparativ sehr günstige Möglichkeit zur Einführung von Nitridstickstoff, da die Abspaltung der Abgangsgruppe N_2 direkt zum Nitrid führt:

$$M-N\overset{N_2}{\diagdown} \longrightarrow M\equiv N + N_2$$

So wurden durch Umsetzung von Uebergangsmetallchloriden mit Chlorazid bereits 1965 die ersten Nitridchloride von Molybdän und Wolfram dargestellt [1]. Die primär gebildete Azidzwischenstufe zerfällt unter Lösungsmitteleinfluß in Nitrid und Stickstoff:

$$MoCl_5 + ClN_3 \longrightarrow MoCl_5N_3 + 1/2\ Cl_2 \qquad (1)$$

$$MoCl_5N_3 \longrightarrow MoNCl_3 + N_2 + Cl_2 \qquad (2)$$

Auch von Titan [2], Vanadium [3] und Rhenium [4] konnten mit Chlorazid Nitridchloride erhalten werden.
Als ähnlich vielseitig, dabei aber besser handzuhaben, erwies sich Iodazid [5-7], mit dem die Reaktionen auch zunächst unter Azidbildung verlaufen, dann aber häufig zu andersartigen Nitriden führen, z.B. [8-10]

$$MoBr_4 + IN_3 \rightarrow MoBr_3N_3 + IBr \quad (3)$$

$$MoBr_3N_3 \rightarrow MoNBr_3 + N_2 \quad (4)$$

$$MoCl_5 + IN_3 \rightarrow MoCl_4N_3 + ICl \quad (5)$$

$$2\ MoCl_4N_3 \rightarrow [MoNCl_4]_2 + 2\ N_2 \quad (6)$$

$$VCl_4 + 2\ IN_3 \rightarrow Cl_3VNI + ICl + 5/2\ N_2 \quad (7)$$

Als weiterer Zugang zu Nitridhalogeniden muß Stickstofftrichlorid genannt werden, das sich mit einigen Metallhalogeniden und -carbonylen umsetzen läßt: [9, 11-13]

$$2\ MoCl_5 + 2\ NCl_3 \rightarrow [MoNCl_4]_2 + 4\ Cl_2 \quad (8)$$

$$MoCl_5 \cdot OPCl_3 + NCl_3 \rightarrow MoNCl_3 \cdot OPCl_3 + 5/2 Cl_2 \quad (9)$$

$$ReCl_5 + NCl_3 \rightarrow ReNCl_4 + 2\ Cl_2 \quad (10)$$

$$Mo(CO)_6 + NCl_3 \rightarrow MoNCl_3 + 6\ CO \quad (11)$$

Zu N-organylsubstituierten Nitriden gelangt man durch Reaktion einiger Uebergangsmetallchloride mit Nitrilen [14-15], z.B.

$$WCl_6 + 2\ CCl_3CN \rightarrow Cl_3CCN\text{-}(Cl_4)WNC_2Cl_5 \quad (12)$$

$$WCl_6 + 2\ C_6H_4ClCN \rightarrow C_6H_4ClCN\text{-}(Cl_4)WNC_2(C_6H_4Cl) \quad (13)$$

oder auch mit organischen N-Sulfinylverbindungen [16]

$$(PPh_3)_2ReOCl_3 + C_6H_5NSO \rightarrow (PPh_3)_2(Cl_3)ReNC_6H_5 + SO_2 \quad (14)$$

Mit den genannten Nitridhalogeniden konnten zahlreiche weitere Synthesen durchgeführt werden, so daß sie auch als Vorstufen Interesse verdienen.
Beschrieben wurden
Adduktbildung, z.B. [11]

$$MoNCl_3 + POCl_3 \rightarrow MoNCl_3 \cdot OPCl_3, \qquad (15)$$

Bildung von Nitridoanionen, z.B. [17-18]

$$MoNCl_3 + Ph_4AsCl \rightarrow [Ph_4As]^+[MoNCl_4]^-, \qquad (16)$$

und Nitridübertragungsreaktionen, z.B. [19]

$$ReCl_5 + Cl_3VNCl \rightarrow Cl_4Re\text{-}N{\equiv}VCl_3 + Cl_2 \qquad (17)$$

$$Cl_4Re\text{-}N{\equiv}VCl_3 \rightarrow Cl_3Re{\equiv}N + VCl_4. \qquad (18)$$

Kristallstrukturanalysen zeigen, daß der Nitridoligand in drei verschiedenen Varianten auftritt:

M≡N	M≡N-M	M≡N-X
I	II	III

Die terminale M-N-Gruppe I wird bislang ausschließlich bei den anionischen Spezies, wie z.B. $[ReNCl_4]^-$ [20], gefunden.
Weitaus häufiger tritt der Typ II auf (stickstoffverbrückte Metalle mit alternierend langen Bindungsabständen), z.B. $[MoNCl_3]_4$ [21], $[MoNCl_3 \cdot POCl_3]_4$ [11], $[ReNCl_4]_\infty$ [12].
Auch III, N-halogen- oder organylsubstituierte Nitride, z.B. Cl_3VNCl [22], $Cl_3CCN\text{-}(Cl_4)WNC_2Cl_5$ [23], wurde bereits anhand mehrerer Beispiele beschrieben.

Die letztgenannten Nitride stehen bindungstheoretisch den Carbinkomplexen nahe [24], die durch die Baugruppe

$$M{\equiv}C\text{-}R$$

gekennzeichnet sind.

Es besteht also nicht nur wegen der zu erwartenden Eignung als Zwischenstufen, sondern auch wegen der Vergleichsmöglichkeit zu verwandten Stoffen ein Interesse an der Darstellung neuer N-substituierter Nitride.

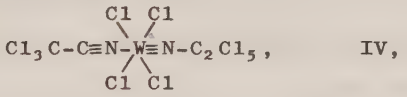
III. Methodischer Teil

Fowles et al. berichten über eine Reaktion des Wolframhexachlorids in Trichloracetonitril [25]. Die zunächst als

$$WCl_5 \xrightarrow{CCl_3CN} WCl_6 \cdot 2\ CCl_3CN, \qquad (19)$$

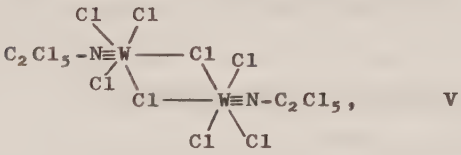
d.h. als Addition formulierte Umsetzung, bei der eine Oxidation stattfindet, lieferte zwei isolierbare Produkte, von denen Kristallstrukturanalysen durchgeführt wurden [23, 27].

Man erhält ein gelbes, diamagnetisches Präparat



IV,

das beim langsamen Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 in



V

übergeht. Offenbar wegen der großen Affinität des Metalls zum Stickstoff reagiert Trichloracetonitril unter Nitridbildung und Chlorierung des α-Kohlenstoffes, dessen Hybridisierungszustand von sp nach sp^3 wechselt. Hierdurch entsteht eine N-pentachloräthyl-Nitrido-Gruppe.

Im Rahmen dieser Arbeit und auch von Fowles et al.

selbst [14] konnte gezeigt werden, daß Trichloracetonitril kein Oxidationsmittel ist. Die Reaktionsgleichung (19) muß also dahingehend korrigiert werden, daß das eingesetzte WCl_5 gemäß

$$2\ WCl_5 \rightarrow WCl_6 + WCl_4 \qquad (20)$$

disproportioniert und WCl_6 der eigentliche Reaktand ist, der auch den Kohlenstoff chloriert:

$$WCl_6 + 2\ CCl_3CN \rightarrow Cl_3CCN\text{-}(Cl_4)WNC_2Cl_5 \qquad (21)$$

In weiteren Arbeiten der Autoren wurden an dem Wolframkomplex IV andere Solvatliganden eingeführt [28] und die Reaktion auch unter Variation des Metalls [14, 29] und des Nitrils untersucht [15]. Die Umsetzungen verlaufen sehr langsam und mit mäßigen Ausbeuten.

In dieser Arbeit soll die genannte Methode daher ausgebaut und optimiert werden.

1. Die Nitridsynthese mit Chlorcyan

In einer homologen Reihe

$$R\text{-}C{\equiv}N, \qquad R = Cl,\ CCl_3,\ C_2Cl_5 \ldots$$

stellen Chlorcyan und Trichloracetonitril die beiden Anfangsglieder dar. Analog zur Reaktion (21) ist mit ClCN und einem Uebergangsmetallchlorid die Bildung der N-trichlormethyl-Nitrido-Gruppe zu erwarten:

$$MCl_6 + ClCN \rightarrow \begin{matrix} Cl & Cl \\ & \diagdown\ \diagup \\ & M{\equiv}N\text{-}CCl_3 \\ & \diagup\ \diagdown \\ Cl & Cl \end{matrix} \qquad (22)$$

Ein solcher Versuch erforderte zunächst die Lösung der präparativ-technischen und chemischen Probleme. Chlorcyan ist bei Zimmertemperatur ein farbloses, äußerst giftiges Gas (Sdp. 12,7 °C, Fp. -6 °C [30], MAK 0,25-1,25 mg/m^3 [31]), das durch Reaktion von Alkalicyaniden mit Chlor relativ leicht zugänglich ist: [32-36]

$$KCN + Cl_2 \rightarrow ClCN + KCl \qquad (23)$$

$$K_2[Zn(CN)_4] + 2Cl_2 \rightarrow 2\ ClCN + Zn(CN)_2 + 2KCl \qquad (24)$$

$$Zn(CN)_2 + 2\ Cl_2 \rightarrow 2\ ClCN + ZnCl_2 \qquad (25)$$

Für die Darstellung nach (24) zu präparativen Zwecken läßt sich die für Chlorazid beschriebene Apparatur [37, 2] modifizieren (s. experim. Teil). Die Komplexe IV und V sind trans-ständig zur π-Bindung durch ein Solvatmolekül bzw. eine Chlorobrücke, die zur Dimerisierung führt, koordiniert. Dieses Strukturprinzip wird offenbar bevorzugt, denn es ist auch in zahlreichen anderen Nitridhalogeniden realisiert [11-12, 21, 38-39]. Chlorcyan selbst hat unzureichende Donoreigenschaften, um als Ligand gebunden werden zu können, daher soll diese Funktion vom Lösungsmittel Phosphoroxidchlorid übernommen werden. Metallhalogenide haben eine hinreichende Löslichkeit in $POCl_3$. Als Base ist es ein guter Donor, mit dem zahlreiche definierte Molekülkomplexe bekannt sind [11, 38-41].

1.1 Versuche mit Metallchloriden der VI. und VII. Nebengruppe

Auf diese Weise wurde zuerst eine Lösung von WCl_6 in $POCl_3$ mit ClCN umgesetzt:

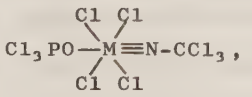
$$WCl_6 + ClCN + POCl_3 \rightarrow Cl_3PO\text{-}(Cl_4)W{\equiv}N\text{-}CCl_3, \qquad (26)$$

dann auch Lösungen von $MoCl_5$ und $ReCl_5$, in denen die Metalle in der Oxidationsstufe +5 vorliegen. In diesen Fällen ist also zusätzlich ein Oxidationsmittel erforderlich. Durch Verwendung von elementarem Chlor gelangt man auch hier zu Verbindungen der sechswertigen Metalle:

$$MCl_5 \cdot OPCl_3 + ClCN + \tfrac{1}{2}\, Cl_2 \rightarrow Cl_3PO(Cl_4)MNCCl_3, \qquad (27)$$

M = Mo, Re.

Der Verlauf der Reaktion ist beim Wolfram sehr gut an dem Farbwechsel von dunkelrot nach gelborange zu beobachten, während die Farbänderungen bei Molybdän und Rhenium weniger charakteristisch sind. Dieses Verfahren führt bei optimalen Bedingungen (s. exper. Teil) in kurzer Zeit und mit nahezu quantitativer Ausbeute zu den bislang unbekannten N-trichlormethylsubstituierten Nitridchloriden



$Cl_3PO{-}M{\equiv}N\text{-}CCl_3$, M = Mo, W, Re.

In einem unpolaren, schwach solvatisierenden Lösungsmittel (CCl_4) wird die Reaktion nicht beobachtet. Das bedeutet, daß $POCl_3$-Molekülkomplexe

als reaktive Zwischenstufen auftreten, in denen durch den trans-Effekt eine Metall-Chlor-Bindung gelockert und der Eintritt des Chlorcyan erleichtert wird. Damit ist die Schreibweise $MCl_5 \cdot OPCl_3$ gerechtfertigt.

1.2 Versuche mit Metallchloriden der V. Nebengruppe

Die Existenz der Vanadiumnitride $Cl_3V{\equiv}N\text{-}X$, X = Cl, Br, I [3, 10], ließ eine Reaktion auch mit Chloriden der V. Nebengruppe erwarten. Die Umsetzung von VCl_4 liefert jedoch kein einheitliches Produkt, $NbCl_5$ reagiert zum isolierbaren $NbCl_5 \cdot OPCl_3$, mit $[NbCl_6]^-$ (als Tetraphenylarsoniumsalz) tritt keine Reaktion ein.

Grund hierfür kann die durch die maximale Oxidationszahl +5 bedingte Schwierigkeit sein, ein Nitrid mit sechsfach koordiniertem Metall der Form $Cl_3PO\text{-}(Cl_4)M{\equiv}N\text{-}CCl_3$ zu bilden. Die oktaedrische Umgebung am Metall kann nur durch Dimerisierung, wie beim Cl_3VNCl [22], oder einen weiteren Solvatliganden in der ungünstigen äquatorialen Position erreicht werden. In seinen kinetisch außergewöhnlich stabilen oktaedrischen Komplexen $NbCl_5 \cdot OPCl_3$ und $[NbCl_6]^-$ ist das Niob gegenüber chemischen Einflüssen recht wirksam abgeschirmt. Da auch mit anderen Methoden (ClN_3, IN_3, NCl_3) noch keine Niobnitride

erhalten wurden, dürfte seine Affinität zum Stickstoff nur gering sein.

1.3 Die Nitridsynthese mit Kaliumcyanid

Es lag nahe, das Chlorcyan-Verfahren so abzuändern, daß der verhältnismäßig aufwendige Gasentwickler entfällt. Deshalb wurde einer $MoCl_5/POCl_3$-Lösung KCN in geringem molaren Ueberschuß zugesetzt und Cl_2 direkt eingeleitet. Auch bei dieser Reaktion wird $Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Mo{\equiv}N\text{-}CCl_3$ gebildet, jedoch mit geringerer Ausbeute, wahrscheinlich, weil auch KCN p.a. niemals völlig frei von K_2CO_3 ist, was zu Nebenreaktionen führen kann:

$$MoCl_5 + K_2CO_3 \rightarrow MoOCl_3 + 2\ KCl + CO_2 \quad (28)$$

Wegen der Löslichkeit von KCN und KCl in $POCl_3$ ist außerdem eine fraktionierte Umkristallisation des Produktes erforderlich.

Für diese Nitridsynthese hat man wohl primär die Bildung von Chlorcyan nach (23) anzunehmen, das sich mit Molybdänpentachlorid entsprechend (27) umsetzt, so daß die Bruttogleichung lautet:

$$MoCl_5 \cdot OPCl_3 + KCN + 3/2\ Cl_2 \rightarrow Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Mo{\equiv}N\text{-}CCl_3 + KCl. \quad (29)$$

Ein vergleichbarer Ablauf wird bei der Umsetzung von VCl_4 mit NaN_3 und Cl_2 diskutiert, die als Endprodukt Cl_3VNCl liefert [42].

2. Die Nitridsynthese mit Trichloracetonitril

Es sollten nun die gewonnenen Erfahrungen auf die Reaktion mit CCl_3CN angewandt werden, um die bisherigen Befunde durch die analogen N-pentachloräthyl-Nitridchloride abzusichern. CCl_3CN ist bei Zimmertemperatur eine farblose, destillierbare Flüssigkeit (Sdp. 84,6 °C, Fp. -42 °C [30]) und kann daher präparativ wesentlich leichter gehandhabt werden als Chlorcyan. Bei den Umsetzungen diente es als Reagens und Lösungsmittel gleichzeitig. Um die analogen $POCl_3$-Solvate zu erhalten, wurde Phosphoroxidchlorid in geringem molaren Ueberschuß zugesetzt.

2.1 Versuche mit Metallchloriden der VI. und VII. Nebengruppe

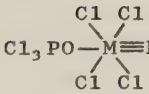
Die Umsetzung von WCl_6 verläuft sehr leicht und mit praktisch quantitativer Ausbeute gemäß

$$WCl_6 + CCl_3CN + POCl_3 \longrightarrow Cl_3PO\text{-}(Cl_4)W{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5 \qquad (30)$$

und unter Verwendung von Chlor als Oxidationsmittel auch mit $MoCl_5$ und $ReCl_5$:

$$MCl_5 \cdot OPCl_3 + CCl_3CN + 1/2\ Cl_2 \longrightarrow Cl_3PO\text{-}(Cl_4)M{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5,$$
$$M = Mo, Re. \qquad (31)$$

Man erhält die N-pentachloräthyl-substituierten Nitridchloride der allgemeinen Strukturformel



$Cl_3PO—M\equiv N-C_2Cl_5$, M = Mo, W, Re,

die mit den Zentralmetallen Molybdän(VI) und Rhenium(VI) bisher unbekannte Verbindungen sind. Sie enthalten als Solvatmolekül $POCl_3$, welches gegenüber CCl_3CN die stärkere Base ist.

2.2 Versuche mit Metallverbindungen der IV. und V. Nebengruppe

Als Ausgangsstoff für einen Versuch mit Titan wurde π-$(C_5H_5)_2TiCl_2$ gewählt. $TiCl_4$ bildet mit $POCl_3$ das schwerlösliche Addukt $TiCl_4 \cdot 2\ POCl_3$ und ist deshalb ungeeignet. π-$(C_5H_5)_2TiCl_2$ bleibt mit CCl_3CN unverändert, ebenso reagiert $[NbCl_6]^-$ nicht. Mit $NbCl_5$ wird nur $NbCl_5 \cdot OPCl_3$ gebildet.

2.3 Versuch mit dem Sulfidchlorid $WSCl_4$

Bei dem Versuch, $WSCl_4$ mit CCl_3CN zu einem schwefelhaltigen Nitrid umzusetzen, wurde das Addukt $WSCl_4 \cdot CCl_3CN$ erhalten.

3. Zusammenfassung

Uebergangsmetallchloride reagieren mit Nitrilen in Gegenwart von Phosphoroxidchlorid gemäß

$$MCl_{(6-x)} + R\text{-}CN + POCl_3 + x/2\ Cl_2 \longrightarrow Cl_3PO\text{-}(Cl_4)M\equiv N\text{-}CCl_2\text{-}R \quad (32)$$

mit M = Mo, W, Re; R = Cl, CCl_3; x = 0, 1

zu N-chloralkylierten Nitridchloriden der sechswertigen Metalle.

Bereits vorhandene π-gebundene Liganden im Ausgangsstoff (z.B. π-$(C_5H_5)_2TiCl_2$, $WSCl_4$) verhindern die Nitridbildung. Nitride des Niob konnten auch mit anderen Synthesemethoden noch nicht dargestellt werden.

Das unterschiedliche Adduktbildungsverhalten von $NbCl_5$ und $WSCl_4$

$$NbCl_5 \xrightarrow{POCl_3,\ CCl_3CN} NbCl_5 \cdot OPCl_3 \qquad (33)$$

$$WSCl_4 \xrightarrow{POCl_3,\ CCl_3CN} WSCl_4 \cdot CCl_3CN \qquad (34)$$

ist ebenfalls auf die Anwesenheit des π-gebundenen Liganden S^{2-} im Ausgangsstoff zurückzuführen. Diese Bindungsverhältnisse sind durch die Kristallstrukturbestimmung von $WSCl_4$ gesichert [43]. Die leicht polarisierbare Elektronenhülle des Sulfidoliganden verändert offenbar die Lewis-Acidität so stark, daß bevorzugt die "weichere" Base CCl_3CN gebunden wird.

IV. Charakterisierung der neu dargestellten Präparate

1. N-chloralkylierte Nitridchloride des Molybdän(VI)

Die beiden Molybdänkomplexe

$Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Mo{\equiv}N\text{-}R$, R = CCl_3, C_2Cl_5

VI VII

sind schwarzgrüne, kristalline, unter Inertbedingungen beständige Festkörper, die sich in organischen Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2, CCl_4 usw. gut lösen. Bei thermischer Belastung tritt rasche Zersetzung ein. Ein Schmelzpunkt wird nicht beobachtet.

1.1 Die Kristallstruktur von $Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5$

Zur Absicherung der Bindungsverhältnisse wurde von VII mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten eine Kristallstrukturanalyse ausgeführt [44]. Abb. 2 zeigt die Darstellung eines Moleküls, Tab. 1 gibt die Bindungsabstände und die wichtigsten Bindungswinkel wieder.

$Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pbca = D_{2h}^{15} mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle (1999 registrierte Reflexe, R = 0,060) [45].

Die Verbindung besteht aus diskreten Molekülen,

die Molybdän(VI) in oktaedrischer Umgebung mit der lokalen Symmetrie C_{4v} enthalten.

Die Mo-N-Bindungslänge beträgt 169 pm, ein Wert, der auch in anderen Verbindungen mit Mo≡N-Dreifachbindung gefunden wird (s. Tab. 2). Der Bindungswinkel Mo-N-C(2) liegt mit 172° nahe bei einer gestreckten Anordnung und beweist somit den sp-Hybridisierungszustand am Stickstoff.

Die vier Chloroliganden am Molybdän bilden eine quadratische Ebene, aus der das Mo-Atom um 14° in Richtung des Stickstoffs herausragt. Neben der sterischen Ausdehnung des N-pentachloräthyl-Nitridoliganden führt insbesondere die erhöhte Elektronendichte in der M≡N-π-Bindung zu einer Abstoßung der vier Chloratome.

Trans-ständig zur Dreifachbindung ist erwartungsgemäß das $POCl_3$-Solvatmolekül über das O-Atom koordiniert. Der Mo-O-Abstand liegt mit 224 pm in dem Bereich, der auch von anderen $POCl_3$-Solvaten bekannt ist [11, 38-41]; die Bindungsverhältnisse am $POCl_3$-Molekül selbst weisen keine Besonderheiten auf.

Die C_2Cl_5-Gruppe zeigt auffällig große thermische Schwingungsellipsoide, was keine genaue Ortsbestimmung der C-Atome zuläßt. Bei der Strukturanalyse des Komplexes $Cl_3CCN-(Cl_4)W{\equiv}N-C_2Cl_5$ haben die Autoren ähnliche Erfahrungen gemacht [23].

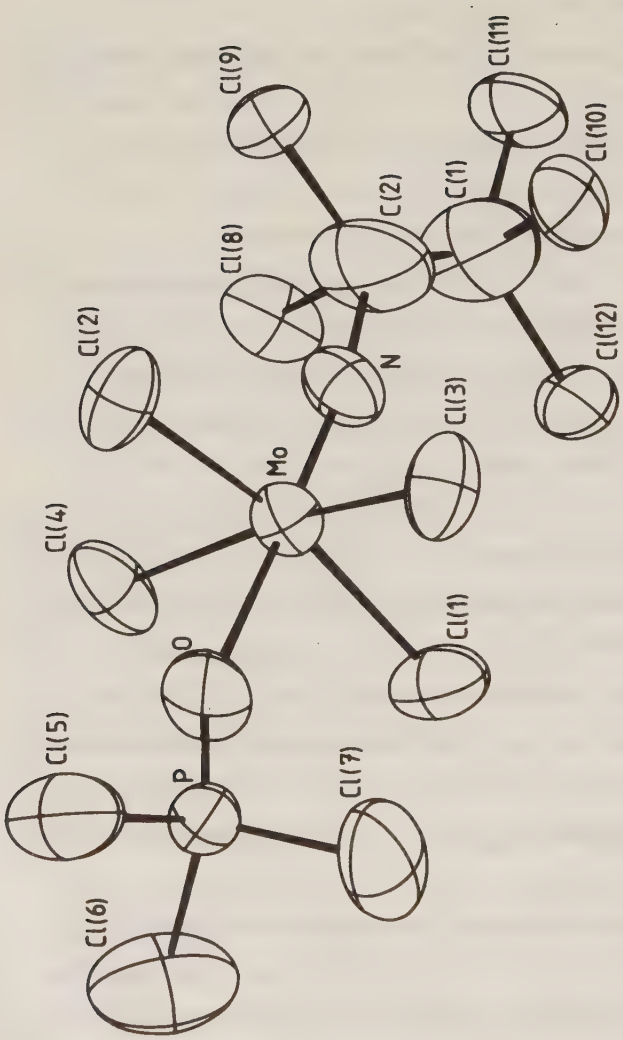


Abb. 2 Darstellung eines Moleküls von $Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5$

Tabelle 1.

$Cl_3PO-(Cl_4)Mo{\equiv}N-C_2Cl_5$

Abstände [pm] und Winkel [Grad]

Standardabweichungen in Klammern hinter den Zahlenangaben

Mo-N	169,2 (9)	Mo-N-C(2)	171,8 (9)
Mo-O	223,7 (8)	O-Mo-N	178,7 (4)
Mo-Cl(1)	229,6 (3)	P-O-Mo	160,3 (6)
Mo-Cl(2)	231,3 (3)	Cl(1)-Mo-Cl(2)	165,7 (1)
Mo-Cl(3)	231,8 (3)	Cl(3)-Mo-Cl(4)	167,4 (1)
Mo-Cl(4)	230,6 (3)	Cl(3)-Mo-Cl(1)	88,6 (1)
P-O	142,6 (9)	Cl(3)-Mo-Cl(2)	87,8 (1)
P-Cl(5)	191,5 (5)	Cl(1)-Mo-Cl(4)	90,9 (1)
P-Cl(6)	192,5 (5)	Cl(2)-Mo-Cl(4)	89,6 (1)
P-Cl(7)	193,2 (5)	O-P-Cl(5)	112,6 (4)
N-C(2)	145 (2)	O-P-Cl(6)	114,7 (4)
		O-P-Cl(7)	113,6 (4)
		Cl(5)-P-Cl(6)	103,9 (2)
		Cl(5)-P-Cl(7)	106,4 (2)
		Cl(6)-P-Cl(7)	104,8 (2)

Tabelle 2.
Vergleich von Mo-N-Bindungslängen mit Dreifachbindung

Verbindung	r(Mo≡N) [pm]	Lit.
$[(Et_2NCS_2)_3MoN]_2Mo(S_2CNEt_2)_3(PF_6)_3$	165, 166	[46]
$Ph_4As[MoNCl_4]$	166	[18]
$[MoNCl_3]_4$	164, 167	[21]
$[MoNCl_3 \cdot OPCl_3]_4$	166	[11]
$Cl_3PO-(Cl_4)MoNC_2Cl_5$	169	[45]
r(Mo≡N), ber. nach Pauling	170	[47]

1.2 Die Infrarotspektren der Komplexe VI und VII, $Cl_3PO-(Cl_4)Mo{\equiv}N-R$, $R = CCl_3$, C_2Cl_5

Wegen der Aehnlichkeit der IR-Spektren darf man für VI analoge Bindungsverhältnisse annehmen.
Man findet die Mo≡N-Valenzschwingung bei 1202 (VI) bzw. 1207 cm^{-1} (VII). Diese extrem kurzwellige Lage (cf. Tab. 4) wird von der Kopplung der Mo≡N-Valenzschwingung mit der N-C-Valenzschwingung verursacht, die wegen der gestreckten Baugruppe Mo≡N-C zu erwarten ist. ν(NC) liegt bei etwa 880 cm^{-1} entsprechend langwellig verschoben. In Verbindungen mit N-C-σ-Bindungen wird sie im Bereich 1020-1220 cm^{-1}

beobachtet [48].

Die Solvatisierung führt zu einer Schwächung der P=O-Bindung, entsprechend liegen die ν(PO) langwelliger (1265 cm^{-1}, VI, 1260 cm^{-1}, VII), die $\nu_{as}(PCl_3)$ kurzwelliger (um 620 cm^{-1}) als im ungebundenen $POCl_3$ (ν(PO) 1290 cm^{-1}, $\nu_{as}(PCl_3)$ 581 cm^{-1} [49]).

Im IR-Spektrum von VII erscheinen zusätzlich eine C-C-Valenzschwingung bei 980 cm^{-1} und im C-Cl-Bereich die zur CCl_2-Gruppe gehörenden $\nu_{as}(CCl_2)$, 770 cm^{-1}, und $\nu_s(CCl_2)$, 698 cm^{-1}.

Für die lokale Symmetrie C_{4v} der Gruppe $MoCl_4$ werden zwei Mo-Cl-Valenzschwingungen in den Rassen A_1 und E erwartet. In den Spektren sind diese jedoch nicht aufgelöst. Man findet für beide Verbindungen eine starke Absorption bei etwa 350 cm^{-1}, die nur im Spektrum von VI eine Strukturierung aufweist.

Die Zuordnungen sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt, die Abbildungen 3 und 4 zeigen die Spektren selbst.

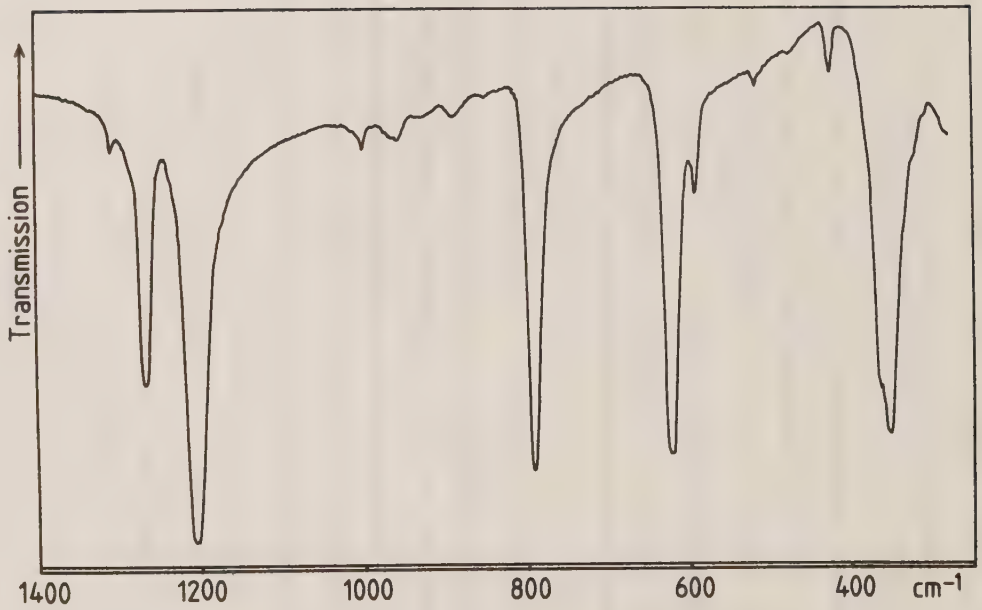


Abb. 3 Infrarotspektrum von Cl_3PO-$(Cl_4)Mo{\equiv}N$-CCl_3

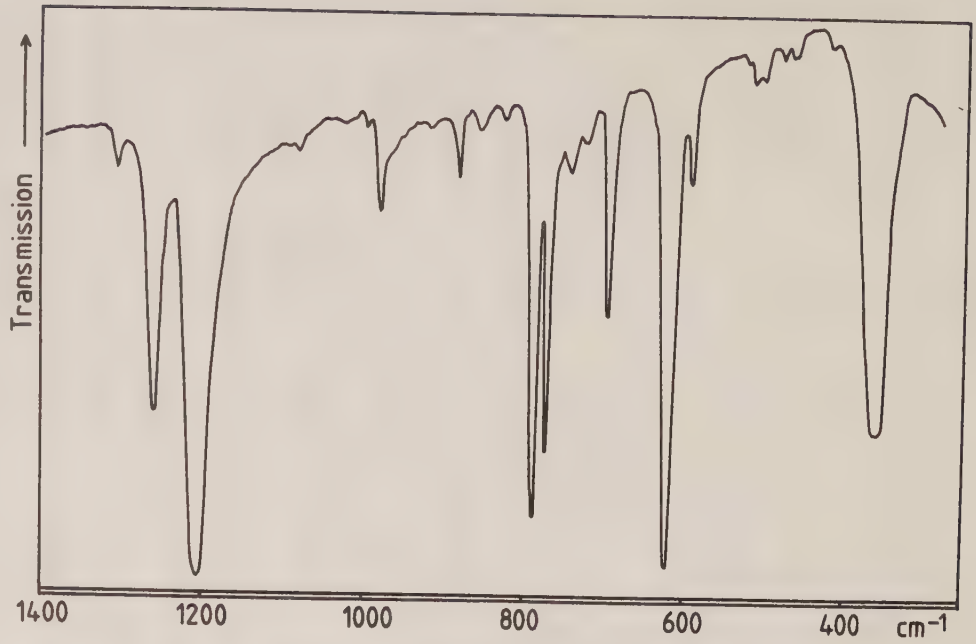


Abb. 4 Infrarotspektrum von Cl_3PO-$(Cl_4)Mo{\equiv}N$-C_2Cl_5

Tabelle 3.

Infrarotspektren von Cl_3PO-(Cl_4)Mo≡N-R

R = CCl_3		R = C_2Cl_5		
cm^{-1}	Int.*)	cm^{-1}	Int.	Zuordnung
1308	ss	1308	ss	
1265	st	1260	st	ν(P=O)
1202	sst	1207	sst	ν(Mo≡N)
1000	ss			
		980	m	ν(C-C)
890	ss	882	s	ν(N-C)
850	ss	856	ss	
		827	ss	
788	sst	788	st	$\nu_{as}(CCl_3)$
		770	st	$\nu_{as}(CCl_2)$
		698	m	$\nu_{s}(CCl_2)$
622 615	sst	620	sst	$\nu_{as}(PCl_3)$
592	s	593	s	$\nu_{s}(CCl_3)$
518	ss	515	ss	$\nu_{s}(PCl_3)$
		505	ss	
425	ss	422	ss	δ(OPCl)
351	sst	358	sst	$\nu(MoCl_4)$
310	ss	310	ss	$\delta(PCl_3)$

*) sst = sehr stark; st = stark; m = mittel;
s = schwach; ss = sehr schwach.

Tabelle 4.

Vergleich von Mo≡N-Valenzschwingungsfrequenzen

Verbindung	Oxidations-zahl (Mo)	ν(Mo≡N) [cm^{-1}]	Lit.
$[MoNCl_3]_4$	+6	1045	[1]
$[MoNCl_3 \cdot OPCl_3]_4$	+6	1049,1042	[11]
$Ph_4As[MoNCl_4]$	+6	1060	[17]
$[MoNCl_4]_2$	+5	1022,1005	[9]
$MoNBr_3$	+6	1025	[8]
$Cl_3PO\text{-}(Cl_4)MoNCCl_3$	+6	1202	[45]
$Cl_3PO\text{-}(Cl_4)MoNC_2Cl_5$	+6	1207	[45]
$Ph_4As[Cl_5MoNCCl_3]$	+6	1200	[50]
$Ph_4As[Cl_5MoNC_2Cl_5]$	+6	1203	[50]
$Ph_4As[Cl_4MoNC_2Cl_5]$	+5	1262	diese Arbeit

2. Einige Reaktionen der Verbindungen $Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Mo{\equiv}N\text{-}R$

Zur chemischen Charakterisierung wurden die Komplexe VI und VII zu Derivaten umgesetzt. Sie zeigen ein Reaktionsverhalten, wie es von anderen Nitridhalogeniden bekannt ist (s. Teil II). Reaktive Zentren sind im wesentlichen die Metall-Stickstoff- und die Metall-Solvat-Bindung.

2.1 Reaktion an der Metall-Solvat-Bindung (Ligandenaustausch)

Die Austauschbarkeit des Solvatliganden gegen stärker Lewis-basische Donoren ist bekannt und für Komplexe $C_2Cl_5\text{-}N{\equiv}W(Cl_4)\cdot L$ hinreichend beschrieben [28]. Dagegen ist bislang die Verdrängung des Solvatmoleküls durch die Lewis-Base Chlorid unter Ausbildung eines Nitridochloroanions noch nicht versucht worden. Komplexe dieser Art wurden nur von den nicht solvatisierten Nitridhalogeniden ausgehend dargestellt [17,18,20], die ihre tetramere bzw. polymere Struktur aufgeben und terminale Nitridoliganden bilden.

2.1.1 N-chloralkylierte Nitridochlorokomplexe des Molybdän(VI)

Die Reaktion mit Tetraphenylarsoniumchlorid zu den bislang unbekannten Nitridochlorokomplexen $[Cl_5Mo{\equiv}N\text{-}R]^-$ verläuft glatt und in praktisch quantitativer Ausbeute:

$$Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Mo{\equiv}N\text{-}R + Ph_4AsCl \longrightarrow [Ph_4As]^+[Cl_5Mo{\equiv}N\text{-}R]^- + POCl_3 \qquad (35)$$

$$R = CCl_3,\ C_2Cl_5$$

VIII IX

Die N-Substitution bleibt hierbei erhalten. Man erhält die beiden Präparate als dunkelbraune Fest-

körper. Sie sind im unpolaren CCl_4 unlöslich, da es sich um ionische Verbindungen handelt. Gut lösen sie sich in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$, woraus auch Kristalle erhalten werden können. Beide Präparate schmelzen im geschlossenen Röhrchen bei 236 °C.

2.1.2 Die Infrarotspektren der Komplexe VIII und IX, $Ph_4As[Cl_5Mo{\equiv}N\text{-}R]$, R = CCl_3, C_2Cl_5

Die IR-Spektren sind durch die zahlreichen Banden des Tetraphenylarsoniumkations außerordentlich kompliziert. Alle erwarteten Banden der Anionen werden jedoch gefunden und lassen sich eindeutig zuordnen (s. Abb. 5 und 6, Tab. 5).

Man erkennt gegenüber den Spektren der Ausgangsverbindungen eine zusätzliche Absorption bei 270 cm^{-1} (VIII und IX) und das Fehlen der ν(PO)- und ν(PCl)-Banden, was den Eintritt des Chlorids in die trans-Position anzeigt. Zur M≡N-π-Bindung trans-ständige Liganden haben erfahrungsgemäß einen etwas längeren Bindungsabstand zum Metall als cis-ständige, z.B. [21], da die Bindung durch den trans-Effekt gelockert wird. Deshalb ist die langwellige Lage der Mo-Cl(trans)-Valenzschwingung verständlich.

Eine Verschiebung der Mo≡N-Valenzschwingungsfrequenz beim Uebergang vom ungeladenen Molekül zum

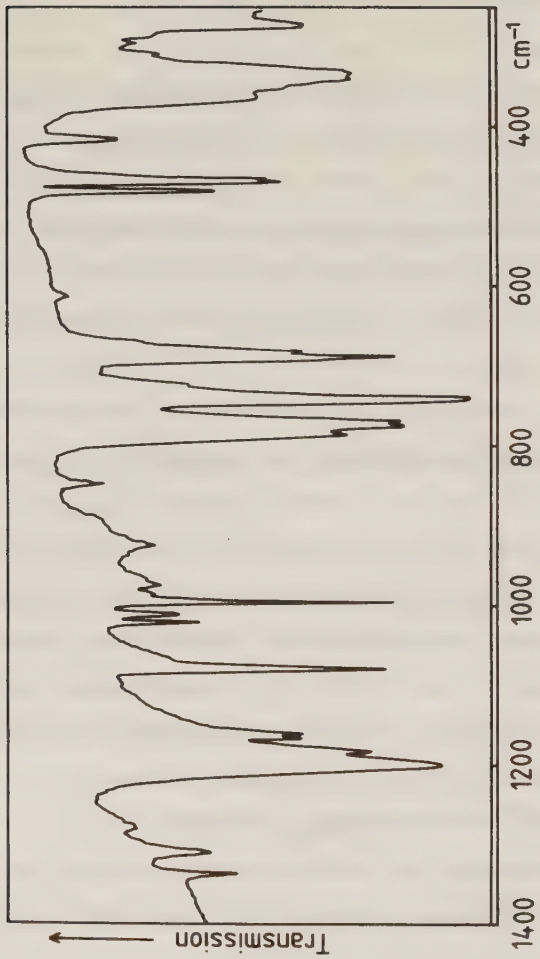


Abb. 5 Infrarotspektrum von $Ph_4As[Cl_5Mo{\equiv}N\text{-}CCl_3]$

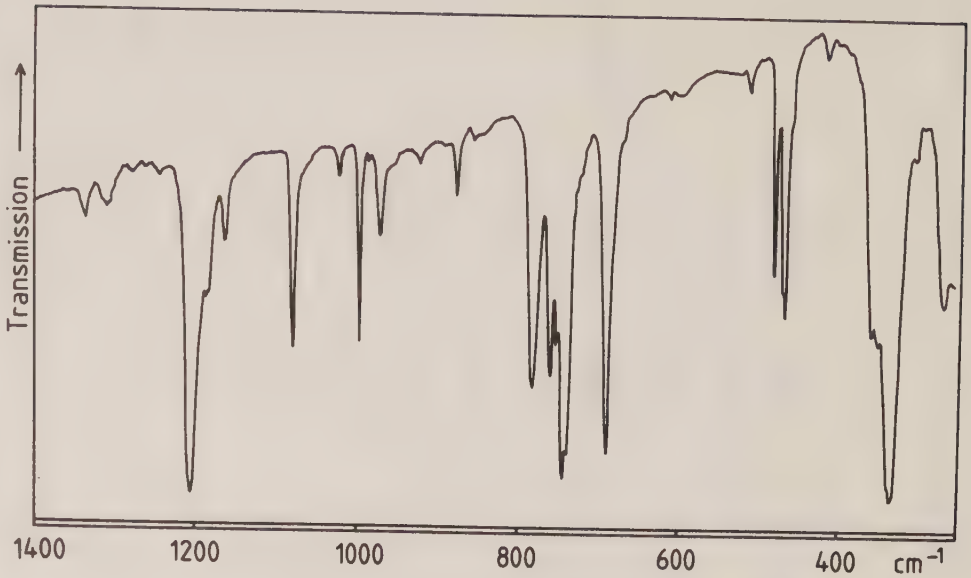


Abb. 6 Infrarotspektrum von $Ph_4As[Cl_5Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$

Tabelle 5.

Infrarotspektren von $Ph_4As[Cl_5Mo{\equiv}N\text{-}R]$

R = CCl_3		R = C_2Cl_5		
cm^{-1}	Int.*)	cm^{-1}	Int.	Zuordnung**)
3040	s	3040	s	
1575	ss	1575	ss	
1480	m	1480	m	
1438	st	1440	st	
1337	s	1335	s	
1310	s	1310	s	
1200	sst	1203	sst	ν(Mo≡N)
1183	s	1182	s	
1168 1161	s	1162	s	
1080	m	1079	m	
1022 1012	s	1022	s	
999	m	999	m	
		975	s	ν(C-C)
928	ss	932	ss	ν(N-C)
788	st	785	st	$\nu_{as}(CCl_3)$

*) s. S. 24 **) s. S. 43

Fortsetzung von Tabelle 5.

R = CCl_3		R = C_2Cl_5		
cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	Zuordnung
		758	m	$\nu_{as}(CCl_2)$
752	s			
743	sst	743	sst	
739	m			
689	st	690	st	$(\nu_s(CCl_2))$
615	ss	615	ss	
		518	s	
481	st	482	st	
470	st	470	st	
417	m	420	s	$\nu_s(CCl_3)$
365	m	361 352	m	
335	sst	342	sst	$\nu(MoCl_4)$ (E)
		330	st	$\nu(MoCl_4)$ (A_1)
272	m	271	m	$\nu(MoCl)$ (A_1)

Anion sollte eigentlich nicht auftreten, denn Ladungseinflüsse sind in erster Linie peripher zu beobachten. Die gemessenen Werte (1200 cm^{-1}, VIII, 1203 cm^{-1}, IX) sind entsprechend von denen der Moleküle kaum verschieden. Aehnliche Verhältnisse werden bei $MoNCl_3$ und $[MoNCl_4]^-$ angetroffen (s. Tab. 4). Die sehr kurzwellige Lage der Mo≡N-Valenzschwingung ist wiederum als Kopplungseffekt mit der ν(N-C) zu verstehen und deutet damit auf eine weitgehend gestreckte Anordnung Mo≡N-C.

Die C-Cl-Valenzschwingungen erscheinen nahezu unverändert im Bereich um 780 cm^{-1}, die ν(C-C) des $[Cl_5Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]^-$ ist zwischen den Signalen des Kations bei 972 cm^{-1} zu finden, wenn auch wie bei den N-C-Valenzschwingungen die Lage wegen der geringen Intensität etwas unsicher ist.

Auf die Zuordnung der Kationbanden wird hier verzichtet.

2.2 Reduktion des Metalls

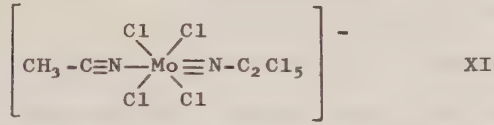
Acetonitril wird anhand mehrerer Beispiele als Reduktionsmittel beschrieben [14, 51], jedoch sind die Folgeprodukte des Acetonitrils unbekannt. Da vom Mo(VI) ein leichter Wechsel zum Mo(V) zu erwarten war, wurde $Ph_4As[Cl_5MoNC_2Cl_5]$ in absolutem CH_3CN, in dem es sich gut löst, umgesetzt. Die Reaktion verläuft langsam, aber mit quantitativer

Ausbeute unter Bildung von $Ph_4As[Cl_4MoNC_2Cl_5]$:

$$Ph_4As[Cl_5Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5] \xrightarrow{CH_3CN} \underset{X}{Ph_4As[Cl_4Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]} + 1/2\ Cl_2 \quad (36)$$

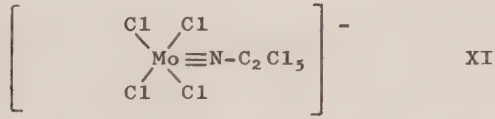
2.2.1 Ein N-chloralkylierter Nitridochlorokomplex des Molybdän(V)

$Ph_4As[Cl_4Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$ ist ein gelbes Pulver, aus CH_2Cl_2 hergestellte Kristalle sind gelbgrün. Mit CH_3CN und CH_2Cl_2 bildet es braune Lösungen, so daß unterschiedliche Koordinationsverhältnisse in Lösung und im Festzustand anzunehmen sind. Z.B. sollte entsprechend den bisherigen Erfahrungen in Lösung die solvatisierte Form



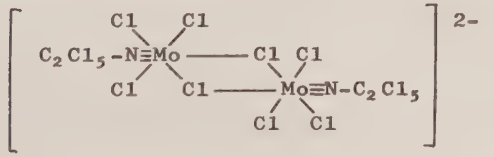
XI

vorliegen, während im Festkörper neben einer unbesetzten trans-Koordinationsstelle [cf. 18]



XII

auch eine Dimerisierung in Frage kommt, cf. V [27]:



XIII.

2.2.2 Das Infrarotspektrum von $Ph_4As[Cl_4Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$

Das IR-Spektrum, das eine nochmals deutliche kurzwellige Verschiebung der Mo≡N-Valenzschwingungsfrequenz auf 1262 cm^{-1} zeigt, spricht mehr für den Strukturvorschlag XII. Wegen des fehlenden trans-Liganden wird hier eine Erhöhung von Elektronendichte in der π-Bindung ermöglicht. Auch fehlt die Absorption bei ~270 cm^{-1}, die beim Ausgangsstoff der Mo-Cl(trans)-Valenzschwingung zugeordnet wurde. Die übrigen Banden weisen gegenüber der Ausgangsverbindung IX kaum Veränderungen auf. Die Zuordnungen sind in der Tabelle 6 zusammengestellt, die Abbildung 7 zeigt das Spektrum selber.

Eine Kristallstruktur von X konnte noch nicht bestimmt werden. Aus CH_2Cl_2 gezüchtete Kristalle erwiesen sich als röntgenamorph, da wahrscheinlich Lösungsmittel mit eingeschlossen ist, das später wieder abgegeben wird.

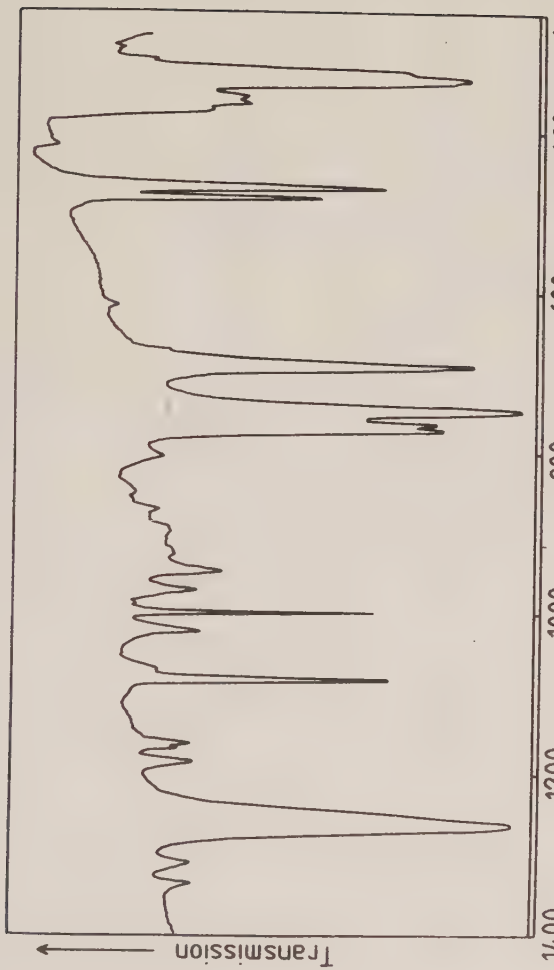


Abb. 7 Infrarotspektrum von $Ph_4As[Cl_4Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$

Tabelle 6.

Infrarotspektrum von $Ph_4As[Cl_4Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$

cm^{-1}	Int.*)	Zuordnung**)
3040	s	
1595	ss	
1575	ss	
1480	m	
1437	st	
1362	s	
1353	ss	
1334	s	
1310	s	
1262	sst	ν(Mo≡N)
1183	s	
1161	s	
1071	m	
1022	s	
999	m	
970	s	ν(C-C)
948	s	
923	ss	
898	ss	

*) s. S. 24 **) s. S. 43

Fortsetzung von Tabelle 6.

cm^{-1}	Int.	Zuordnung
870	ss	
850	ss	
805	s	
771	st	$\nu_{as}(CCl_3)$
762	st	$\nu_{as}(CCl_2)$
749	sst	
690	st	$\nu_{s}(CCl_2)$
670	ss	
618	ss	
482	st	
470	st	
418	ss	$\nu_{s}(CCl_3)$
375	m	
365	m	
355	m	
332	sst	$\nu(MoCl_4)$ (E)
325	st	$\nu(MoCl_4)$ (A_1)
310	ss	
297	ss	

2.3 Reaktion an der Mo≡N-Bindung

Die Hydrolyse von $Ph_4As[Cl_5Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$ führt in Acetonitril zu einer Reduktion zum Mo(V) unter Ablösung des Nitridoliganden:

$$2\ Ph_4As[Cl_5Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5] + 2\ H_2O + CH_3CN \longrightarrow (Ph_4As)_2[(MoOCl_4)_2CH_3CN] + 2\ RNH_2 + Cl_2 \quad (37)$$

XIV

Man erhält das Acetonitril-Solvat des Tetrachloroxomolybdats(V), XIV, in Form kompakter, dunkelgrüner Einkristalle, von denen die Kristallstruktur bestimmt wurde [52]. Die Abbildung 8 gibt diese in einem Ausschnitt wieder.

2.3.1 Die Kristallstruktur von $(Ph_4As)_2[(MoOCl_4)_2CH_3CN]$

Die Verbindung kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe P4/n mit 1 Formeleinheit pro Elementarzelle (1298 beobachtete Reflexe, R = 0,034) [50]. Zwei $[MoOCl_4]^-$-Anionen, von denen eines trans-ständig zur Mo=O-π-Bindung mit Acetonitril unter Bildung von $[CH_3CN\text{-}(Cl_4)Mo{=}O]^-$ solvatisiert ist, sind abwechselnd übereinander auf der vierzähligen Drehachse angeordnet, so daß eine kolumnenähnliche Struktur ausgebildet wird. Die beiden terminalen Oxoliganden weisen dabei aufeinander zu, wegen der ziemlich weiten Entfernung von 412 pm ist aber nur geringe Wechselwirkung anzunehmen. Diese bisher nicht beobachtete Struktur kommt wahrscheinlich

deshalb zustande, weil die beiden Anionen $[MoOCl_4]^-$ und $[MoOCl_4 \cdot CH_3CN]^-$ genau dieselbe Längenausdehnung beanspruchen wie zwei Tetraphenylarsoniumkationen. Sie bietet eine gute Möglichkeit, die geometrischen Verhältnisse an der solvatisierten und nichtsolvatisierten Form zu vergleichen. Während die Gestalt von $[MoOCl_4]^-$ nahezu identisch mit der des Anions der Verbindung $Ph_4As[MoOCl_4]$ [18] ist, rücken im $[MoOCl_4 \cdot CH_3CN]^-$ die Chloratome als Folge der gegenseitigen Abstoßung der Liganden etwas mehr zum O-Atom hin. Gleichzeitig sind die Mo-Cl-Bindungen von 236 auf 239 pm verlängert. Das Mo-Atom liegt nur noch um 9,4° aus der Cl_4-Ebene herausgehoben, beim $[MoOCl_4]^-$ sind es 14,7°.

Molybdän(V) hat die d^1-Konfiguration, und die Tendenz zur Bindung eines Solvatmoleküls ist wegen der schlechteren Orbitalüberlappung geringer. Beim Beispiel des $Ph_4As[Cl_4Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$ wurde daher eine unbesetzte trans-Position angenommen. Im $[MoOCl_4 \cdot CH_3CN]^-$ ist der Acetonitril-Ligand mit einer Mo-N-Bindungslänge von 249 pm entsprechend nur locker gebunden. Das Zustandekommen der Solvatisierung ist also in erster Linie auf die räumlichen Verhältnisse im Kristallgitter zurückzuführen. Da sich das CH_3CN-Molekül auf der vierzähligen Achse befindet, kann die Methylgruppe keine definierte Konformation einnehmen, sie rotiert wahr-

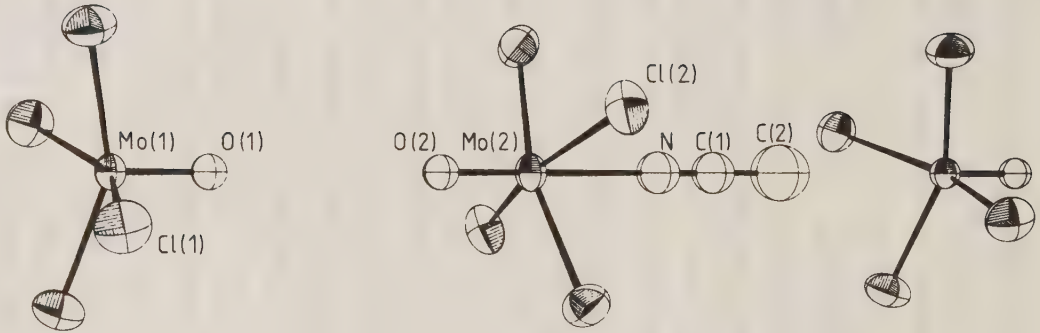


Abb. 8 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(Ph_4As)_2[(MoOCl_4)_2CH_3CN]$, Darstellung der Anionen

Tabelle 7.

$(Ph_4As)_2[(MoOCl_4)_2CH_3CN]$

Abstände [pm] und Winkel [Grad]

Standardabweichungen in Klammern hinter den Zahlenangaben

$[MoOCl_4]^-$					
Mo(1)-O(1)	165	(1)	O(1)-Mo(1)-Cl(1)	104,7	(1)
Mo(1)-Cl(1)	235,5	(2)	Cl(1)-Mo(1)-Cl(1)	86,3	(1)
$[MoOCl_4 \cdot CH_3CN]^-$					
Mo(2)-O(2)	165	(1)	O(2)-Mo(2)-Cl(2)	99,4	(1)
Mo(2)-Cl(2)	239,4	(2)	Cl(2)-Mo(2)-Cl(2)	88,5	(1)
Mo(2)-N	249	(2)			
N-C(1)	109	(2)			
C(1)-C(2)	150	(3)			
$[Ph_4As]^+$, Kation 1					
As-C	189	(1)			
C-C*)	141				
$[Ph_4As]^+$, Kation 2					
As-C	193	(1)			
C-C*)	139				

*) Mittelwert

scheinlich frei um die C-N-Achse.

In den beiden Anionen wird der gleiche Mo-O-Abstand gefunden. Er beträgt 165 pm und entspricht den Werten im $MoOCl_3$, 160 pm [53], 163 pm [54], und im $MoOBr_3$, 165 pm [55].

Auch die beiden Tetraphenylarsoniumkationen sind übereinander angeordnet. Sie weisen ebenfalls Unterschiede auf. Das dem solvatisierten Anion gegenüberliegende Kation zeigt am Arsenatom nahezu ideale Tetraederwinkel (108,8±0,2°), das Koordinationstetraeder des anderen Kations ist dagegen in Richtung der vierzähligen kristallographischen Achse gedehnt.

2.3.2 Das Infrarotspektrum von $(Ph_4As)_2[(MoOCl_4)_2CH_3CN]$, XIV

Im IR-Spektrum von XIV werden die Banden der Anionen für die solvatisierte und nichtsolvatisierte Form getrennt gefunden. Der trans-Effekt bewirkt im $[MoOCl_4 \cdot CH_3CN]^-$ eine geringe Lockerung der Mo=O-π-Bindung und damit eine langwellige Verschiebung der Mo-O-Valenzschwingungsfrequenz auf 1001 cm^{-1} gegenüber 1016 cm^{-1} beim Anion $[MoOCl_4]^-$. Auch auf die Lagen der $MoCl_4$-Valenzschwingungen nimmt der Solvatligand Einfluß. Die in den Rassen A_1 und E zu erwartenden zwei Banden zeigen eine langwellige

Schulter, die Maxima der Absorptionen liegen bei 372 und 332 cm^{-1}. Die C-N-Valenzschwingung des Acetonitril-Liganden, aufgespalten durch Fermi-Resonanz, ist nach 2298 und 2322 cm^{-1} kurzwellig versetzt gegenüber ungebundenem Acetonitril (2253 und 2293 cm^{-1}). Unter Berücksichtigung des unterschiedlichen Aggregatzustandes entspricht dies der Erwartung und wird auch bei anderen Solvaten beobachtet [56-57]. Abb. 9 und Tab. 8 zeigen das Spektrum und die Zuordnungen (nur für die Banden des komplexen Anions).

Tabelle 8.

Infrarotspektrum von $(Ph_4As)_2[(MoOCl_4)_2CH_3CN]$

cm^{-1}	Int.*)	Zuordnung**)	
2322	ss	$\nu(C\equiv N)$	
2298	s		
1405	ss	$\delta(CH_3)$	
1016	st	$\nu(MoO)$, Anion 1	
1001	m	$\nu(MoO)$, Anion 2	
948	s	$\nu(C-C)$	
740	m	$\rho(CH_3)$	
372	sst	$\nu_{as}(MoCl_4)$	Anion 1
367	Schulter	$\nu_{s}(MoCl_4)$	Anion 1
332	sst	$\nu_{as}(MoCl_4)$	Anion 2
329	Schulter	$\nu_{s}(MoCl_4)$	Anion 2

*) s. S. 24 **) Die Banden der Kationen werden nicht zugeordnet.

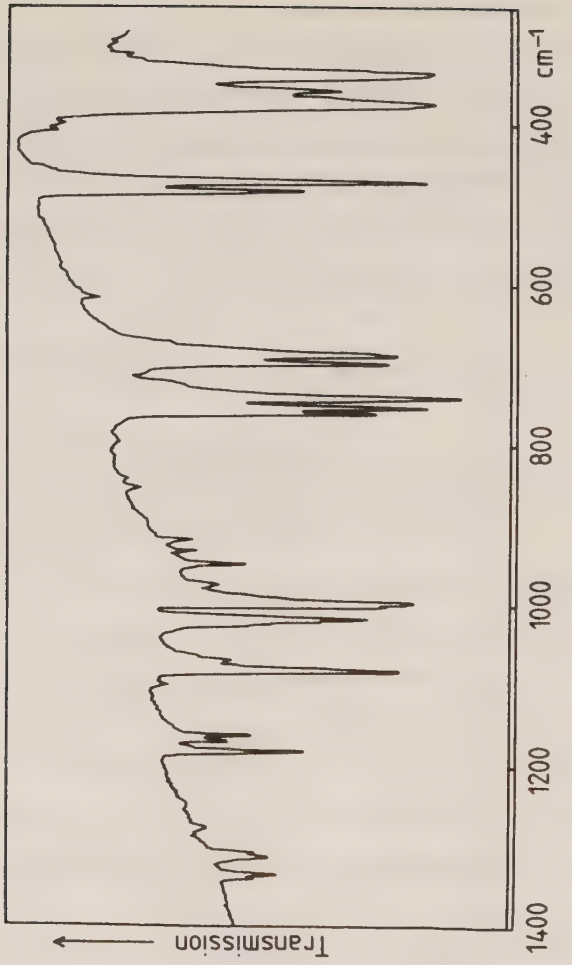


Abb. 9 Infrarotspektrum von $(Ph_4As)_2[(MoOCl_4)_2CH_3CN]$

3. N-chloralkylierte Nitridchloride des Wolfram(VI)

Es werden die beiden Moleküle

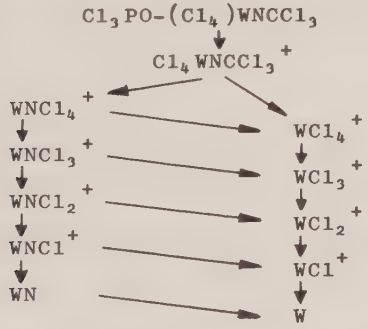
$Cl_3PO\text{-}(Cl_4)W{\equiv}N\text{-}R$, R = CCl_3, C_2Cl_5

XV XVI

erhalten, leuchtend gelbe, sehr gut kristalline, nur wenig hydrolyseempfindliche Festkörper. XV und XVI sind im Hochvakuum (10^{-4} Torr) bei Temperaturen zwischen 110 und 120 °C unzersetzt als Molekülkomplexe sublimierbar, erst oberhalb 120 °C, XVI (155 °C, XV) wird $POCl_3$ unter Zersetzung abgegeben.

3.1 Das Massenspektrum von $Cl_3PO\text{-}(Cl_4)W{\equiv}N\text{-}CCl_3$

Das mit der Elektronenstoßionisationsmethode bei einer Quellentemperatur von 200 °C aufgenommene Massenspektrum läßt zwei Abbaureihen erkennen, wenn auch nicht alle Fragmente gefunden werden:



(s. Abb. 10). Es ist nicht überraschend, daß unter den Bedingungen des Massenspektrometers sofort $POCl_3$

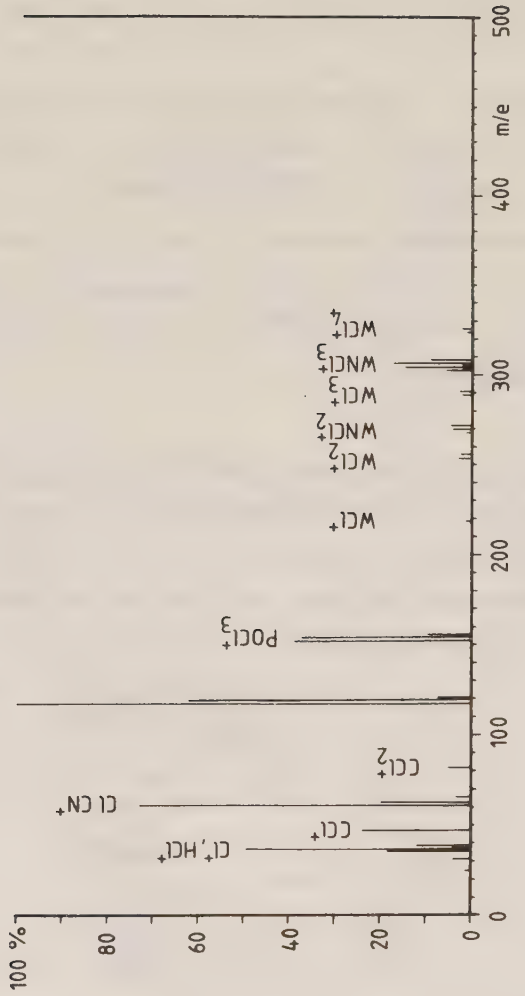
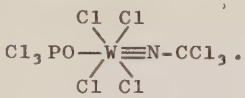


Abb. 10 Massenspektrum von $Cl_3PO-(Cl_4)W{\equiv}N-CCl_3$

abgegeben wird und das Molekülsignal nicht meßbar ist. Bei der weiteren Fragmentierung treten neben WCl_x-Bruchstücken wegen der ziemlich stabilen W≡N-Bindung auch stickstoffhaltige Spezies auf. Das größte gemessene Fragment dieser Art ist $WNCl_3^+$, das bereits bekannte Wolframnitridchlorid [1, 38]. Das Massenspektrum steht damit im Einklang mit der Strukturformel



$Cl_3PO—W(Cl_4)≡N-CCl_3$.

3.2 Die Infrarotspektren der Komplexe XV und XVI, $Cl_3PO-(Cl_4)W≡N-R$, $R = CCl_3$, C_2Cl_5

Die IR-Spektren weisen im Prinzip dieselben Banden auf, wie die der Molybdänverbindungen, so daß man isotype Strukturverhältnisse annehmen kann (s. Abb. 11 und 12). Eine Besonderheit ist die Aufspaltung der P=O-Valenzschwingung durch Fermi-Resonanz mit dem ersten Oberton der $\nu_{as}(PCl_3)$, so daß im Bereich 1300 - 1200 cm^{-1} ein System mit drei Banden entsteht. Die genaue Zuordnung der W≡N-Valenzschwingung wird dadurch erschwert und ist erst im Vergleich mit den Spektren der Nitridochlorokomplexe $[Cl_5W≡N-R]^-$ möglich, bei denen keine P=O-Bande mehr vorhanden ist. Danach ist die mittlere Bande bei 1252 cm^{-1}, XV, bzw. 1255 cm^{-1}, XVI, der $\nu(W≡N)$ zuzuordnen.

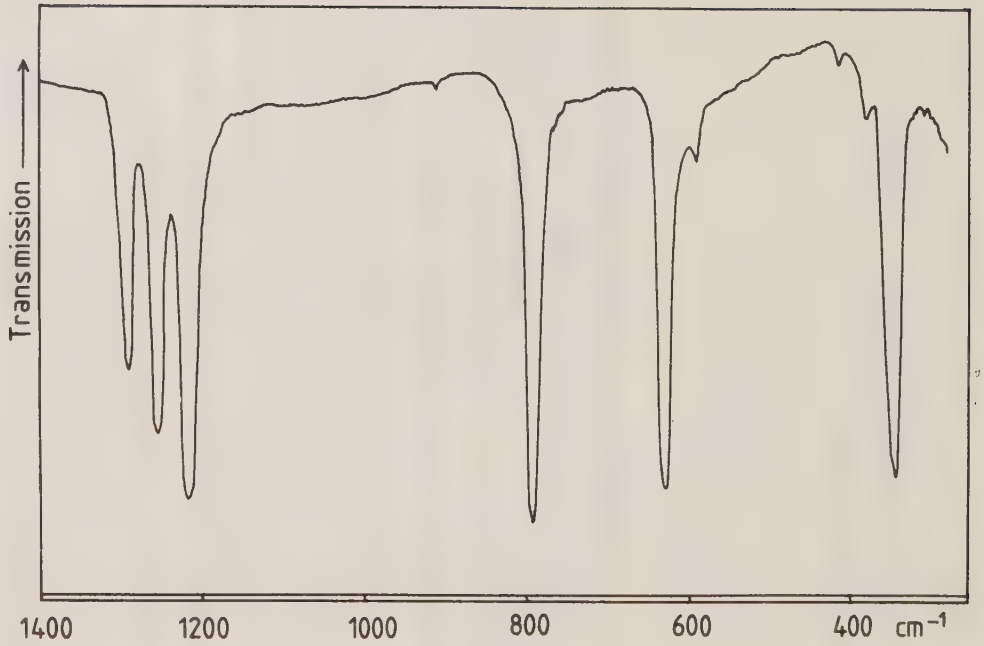


Abb. 11 Infrarotspektrum von Cl_3PO-$(Cl_4)W{\equiv}N$-CCl_3

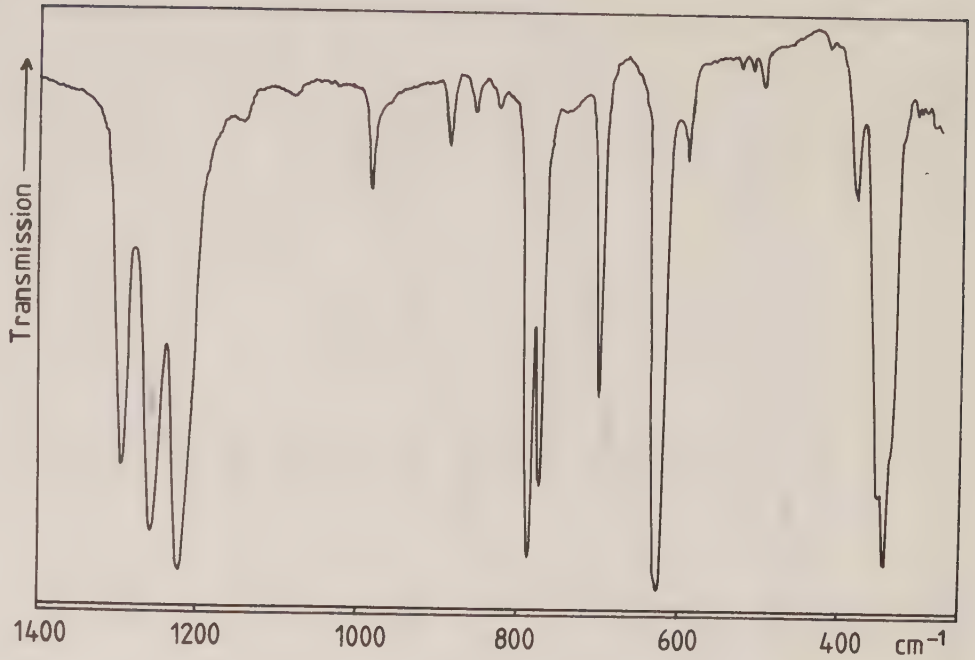


Abb. 12 Infrarotspektrum von Cl_3PO-$(Cl_4)W{\equiv}N$-C_2Cl_5

Tabelle 9.

Infrarotspektren von Cl_3PO-(Cl_4)W≡N-R

R = CCl_3		R = C_2Cl_5		
cm^{-1}	Int.*)	cm^{-1}	Int.	Zuordnung
1290	st	1294	st	ν(PO)
1218	sst	1221	sst	
1252	sst	1255	sst	ν(W≡N)
		985	s	ν(C-C)
921	ss	888	ss	ν(C-N)
		885	ss	
		828	ss	
791	sst	786	sst	$\nu_{as}(CCl_3)$
		772	sst	$\nu_{as}(CCl_2)$
		699	st	$\nu_{s}(CCl_2)$
629	sst	625	sst	$\nu_{as}(PCl_3)$
595	s	593	s	$\nu_{s}(CCl_3)$
		529	ss	$\nu_{s}(PCl_3)$
		513	ss	
		500	ss	
418	s	419	ss	
382	s	381	s	δ(OPCl)
352	Schulter	342	sst	ν(WCl_4)
341	sst			

*) s. S. 24

Diese Lage korreliert gut mit den bereits bekannten Verbindungen $CCl_3CN-(Cl_4)W{\equiv}N-C_2Cl_5$, 1285 cm^{-1}, und $(Cl_4W{\equiv}N-C_2Cl_5)_2$, 1290 cm^{-1}[14]. Durch Kopplung mit der N-C-Valenzschwingung wegen der gestreckten Anordnung W≡N-C tritt auch hier eine Verschiebung zu sehr kurzwelligen Werten ein (s. Tab. 10).

Tabelle 10.
Vergleich von W≡N-Valenzschwingungsfrequenzen und W≡N-Bindungslängen mit Dreifachbindung

Verbindung	ν(W≡N) [cm^{-1}]	r(W≡N) [pm]	Lit.
$[BrW(NNCH(CH_2)_3OH)(dppe)_2][PF_6]$		178	[58]
$[ClWNNH_2(dppe)_2]BPh_4$		173	[59]
$WNCl_3$	1084,1068		[1]
$[WNCl_3 \cdot OPCl_3] \cdot 2\ POCl_3$	1080	167	[38]
$[(CH_3)_4N]_2[WNCl_5]$	1035		[60]
$Ph_4As[WNCl_4]$	1032		[17]
$CCl_3CN(Cl_4)WNC_2Cl_5$	1285	170	[14,23]
$(Cl_4WNC_2Cl_5)_2$	1290	171	[14,27]
$Cl_3PO(Cl_4)WNCCl_3$	1252		[61]
$Cl_3PO(Cl_4)WNC_2Cl_5$	1255		[61]
$Ph_4As[Cl_4WNCCl_3]$	1265		[61]
$Ph_4As[Cl_4WNC_2Cl_5]$	1268	168	[61]

(dppe) = Tetraphenyläthylendiphosphin

Die nur mit geringen Intensitäten erscheinenden N-C-Valenzschwingungen liegen um 900 cm^{-1}. Die zwei C-Cl-Valenzschwingungen von XV bzw. die vier Schwingungen von XVI werden mit fast denselben Frequenzwerten gemessen wie bei den analogen Molybdänverbindungen. Auch das WCl_4-System um 340 cm^{-1} weist keine Besonderheiten auf. Die Spektren sind in den Abbildungen 11 und 12 dargestellt, die Tab. 9 enthält die Zusammenfassung der Zuordnungen.

4. N-chloralkylierte Nitridochlorokomplexe des Wolfram(VI)

Die Wolframmoleküle reagieren mit Chlorid ebenfalls unter Ligandenaustausch gegen das Solvatmolekül:

$$Cl_3PO\text{-}(Cl_4)W{\equiv}N\text{-}R + Ph_4AsCl \longrightarrow [Ph_4As]^+[Cl_5W{\equiv}N\text{-}R]^- + POCl_3 \quad (38)$$

$$R = CCl_3,\ C_2Cl_5$$

XVII XVIII

Die Präparate sind intensiv orangegelb gefärbt, beim Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 oder CH_3CN erhält man sie als prächtige, leuchtend rote Einkristalle. Mit Acetonitril gehen XVII und XVIII keine Reaktion ein, da der sechswertige Zustand vom Wolfram gegenüber dem fünfwertigen deutlich bevorzugt wird. Die Schmelzpunkte der Verbindungen liegen bei 180 °C, XVII, und 205 °C, XVIII.

4.1 Die Kristallstruktur von $Ph_4As[Cl_5W{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$

Die Bindungsverhältnisse im Nitridochlorokomplex XVIII wurden mit einer Kristallstrukturanalyse gesichert [44], die Abb. 13 zeigt das Anion, Abb. 14 das Kation der Verbindung, in der Tabelle 11 sind die interatomaren Abstände und die wichtigsten Bindungswinkel zusammengefaßt.

$Ph_4As[Cl_5W{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1} = C_i^1$ mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle (5802 registrierte Reflexe, R = 0,052) [61].

Es liegen monomere Anionen $[Cl_5W{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]^-$ vor, in denen das Wolfram von fünf Chlor- und einem Stickstoffliganden oktaedrisch koordiniert ist, so daß die lokale Symmetrie C_{4v} am Metall erfüllt ist.

Die W≡N-Bindungslänge ist mit 168 pm eine der kürzesten bisher gemessenen (s. Tab. 10) und zeigt zusammen mit dem W-N-C(1)-Bindungswinkel von 168° die sp-Hybridisierung am Stickstoff und die Dreifachbindung zum Metall an.

Das zur π-Bindung trans-ständige axiale Chloratom hat wie erwartet mit 242 pm einen deutlich längeren Bindungsabstand als die äquatorialen Chloratome mit durchschnittlich 233 pm. Dies ist einerseits auf den bindungslockernden trans-Effekt zurückzuzuführen, andererseits auf die abstoßende Wirkung, die die elektronenreiche Dreifachbindung auf die

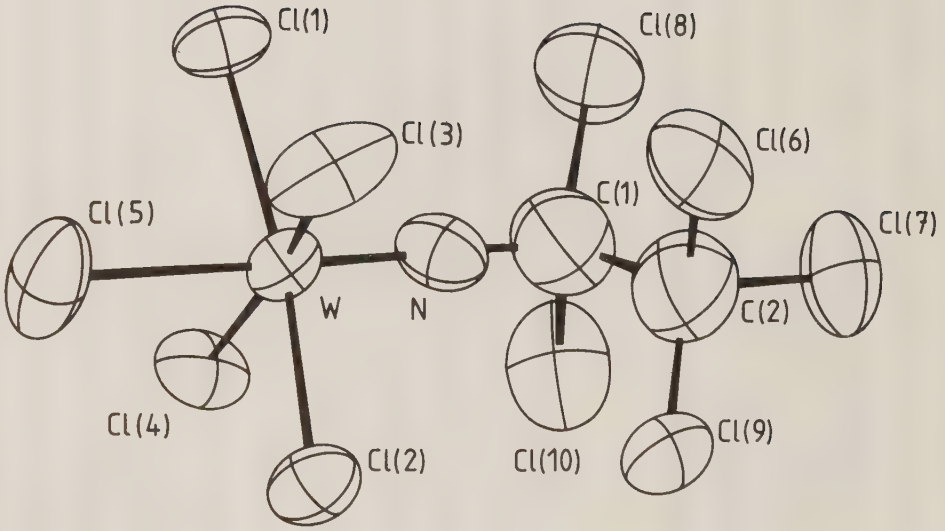


Abb. 13 $Ph_4As[Cl_5W{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$, Darstellung des Anions

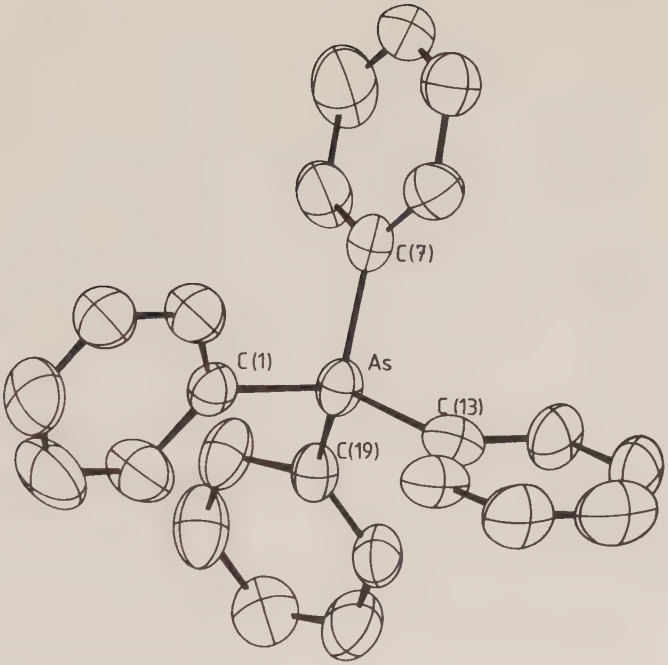


Abb. 14 $Ph_4As[Cl_5W{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$, Darstellung des Kations

Tabelle 11.

$Ph_4As[Cl_5W{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$

Abstände [pm] und Winkel [Grad]

Standardabweichungen in Klammern hinter den Zahlenangaben

W-N	168,4	(9)	Cl(5)-W-N	175,7	(4)
W-Cl(1)	234,1	(3)	W-N-C(1)	168,0	(10)
W-Cl(2)	233,9	(4)	N-C(1)-C(2)	110,5	(14)
W-Cl(3)	230,7	(4)	Cl(1)-W-Cl(2)	171,9	(1)
W-Cl(4)	232,2	(3)	Cl(1)-W-Cl(3)	90,7	(1)
W-Cl(5)	242,0	(3)	Cl(1)-W-Cl(4)	90,9	(1)
N-C(1)	146,5	(19)	Cl(1)-W-Cl(5)	85,4	(1)
C(1)-C(2)	145,8	(27)	Cl(2)-W-Cl(3)	88,3	(1)
C(1)-Cl(8)	173,8	(20)	Cl(2)-W-Cl(4)	88,8	(1)
C(1)-Cl(10)	181,4	(20)	Cl(2)-W-Cl(5)	86,5	(1)
C(2)-Cl(6)	186,9	(19)	Cl(3)-W-Cl(4)	170,2	(1)
C(2)-Cl(7)	177,6	(15)	Cl(3)-W-Cl(5)	85,5	(1)
C(2)-Cl(9)	179,1	(19)	Cl(4)-W-Cl(5)	85,0	(1)
As-C(1)	192,0	(11)	C(1)-As-C(7)	107,0	(5)
As-C(7)	191,0	(12)	C(1)-As-C(13)	109,3	(5)
As-C(13)	190,0	(11)	C(1)-As-C(19)	106,9	(5)
As-C(19)	190,5	(11)	C(7)-As-C(13)	107,6	(5)
			C(7)-As-C(19)	115,4	(5)
			C(13)-As-C(19)	110,5	(5)

äquatorialen Chloratome ausübt, so daß das Metall aus der Cl_4-Ebene in die Richtung des Nitridoliganden rückt.

Damit hat das $[Cl_5W{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]^-$-Anion eine dem Carbinkomplex $I(CO)_4W{\equiv}C\text{-}Ph$ sehr ähnliche Gestalt, der eine W≡C-Bindungslänge von 190 pm und einen Bindungswinkel von 162° am Carbinkohlenstoff aufweist [62]. Die Ortskoordinatenbestimmung am Pentachloräthylrest ist wiederum durch starke thermische Schwingung erschwert, was sich in den größeren Standardabweichungen äußert (Tab. 11). N-C- und C-C-Abstände entsprechen mit 147 bzw. 146 pm einfachen σ-Bindungen.

Das Tetraphenylarsoniumkation, bei dem durch Differenz-Fourier-Analyse sämtliche Wasserstofflagen gefunden wurden, zeigt die übliche Tetraederkoordination am Arsen. Da das Kation keine Besonderheiten gegenüber anderen seiner Art aufweist, kann hier auf eine nähere Diskussion verzichtet werden.

4.2 Die Infrarotspektren der Komplexe XVII und XVIII, $Ph_4As[Cl_5W{\equiv}N\text{-}R]$, R = CCl_3, C_2Cl_5

Die durch die Tetraphenylarsoniumkationen sehr bandenreichen IR-Spektren zeigen bei 1265 cm^{-1}, XVII, bzw. 1268 cm^{-1}, XVIII, eine sehr starke Bande, die sich in ihrer Form von den anderen deutlich unterscheidet und zweifelsfrei der W≡N-Valenzschwingung

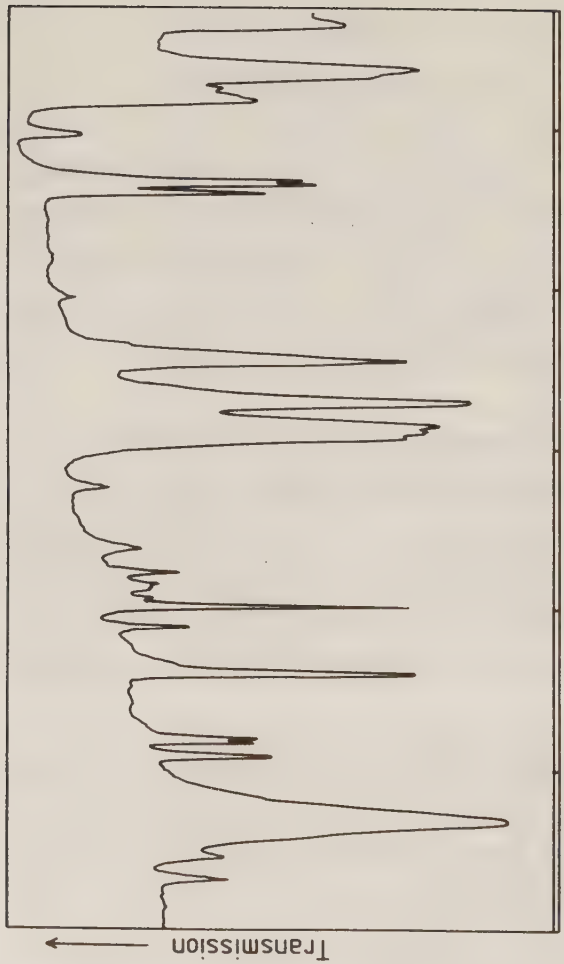


Abb. 15 Infrarotspektrum von $Ph_4As[Cl_5W{\equiv}N{-}CCl_3]$

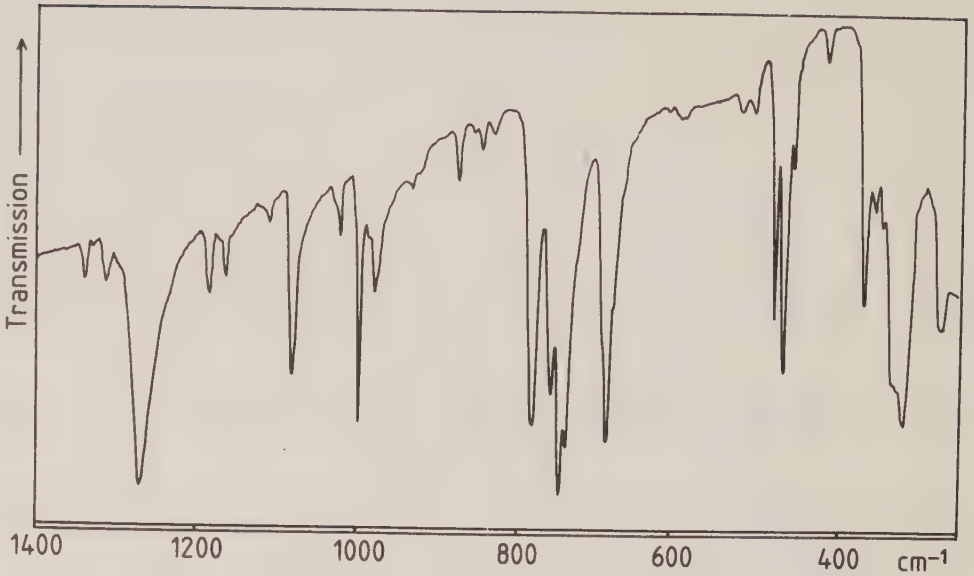


Abb. 16 Infrarotspektrum von $Ph_4As[Cl_5W{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$

Tabelle 12.

Infrarotspektren von $Ph_4As[Cl_5W{\equiv}N\text{-}R]$

R = CCl_3		R = C_2Cl_5		
cm^{-1}	Int.*)	cm^{-1}	Int.	Zuordnung**)
3040	s	3040	s	
1665	ss	1665	ss	
1575	s	1577	s	
1480	m	1482	m	
		1442	st	
1438	st	1439	st	
1338	s	1340	s	
1310	s	1312	s	
1265	sst	1268	sst	$\nu(W{\equiv}N)$
1184	m	1184	m	
1168	m	1165	m	
1161	m	1163	m	
1110	s	1110	s	
1080	st	1080	st	
1021	m	1021	m	
999	st	999	st	
988	s			
975	s			

*) s. S. 24 **) s. S. 43

Fortsetzung von Tabelle 12.

R = CCl_3		R = C_2Cl_5		
cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	Zuordnung
		979	m	ν(C-C)
955	m			
925	s	930	s	ν(C-N)
848	s	856	s	
789	sst	783	sst	$\nu_{as}(CCl_3)$
778	sst			
770	sst			
		760	m	$\nu_{as}(CCl_2)$
743	sst	748	sst	
740	sst	740	sst	
689	sst	690	sst	
		612	sst	$\nu_{s}(CCl_2)$
481	st	482	st	
460	st	471	st	
455	st	460	s	
410	s	418	s	
368	st	370	st	
335	sst	336	st	
325	sst	330	sst	$\nu(WCl_4)$
		320	sst	
271	st	271	st	ν(WCl)

zugeordnet werden kann. Damit ist auch die Lage der $\nu(W{\equiv}N)$ in den Ausgangsverbindungen XV und XVI bestimmt. Beim Uebergang vom ungeladenen Molekül zum Anion wird in beiden Fällen eine geringe Verschiebung nach höheren Wellenzahlen gemessen. Die d-Orbitale des Wolframs laden weiter aus als die des Molybdäns, deshalb ist die d_π-p_π-Ueberlappung in der W≡N-Bindung besser. Da dieses die Delokalisierung der Elektronen erleichtert, kann die Elektronendichte in der π-Bindung durch den elektronenziehenden Chloralkylrest beim Eintritt des Chlorids noch erhöht werden.

Andere Verhältnisse werden bei den Beispielen $WNCl_3$ ($\nu(W{\equiv}N)$ 1084 u. 1068 cm^{-1} [1]) und $Ph_4As[WNCl_4]$ ($\nu(W{\equiv}N)$ 1032 cm^{-1} [17]) sowie $WOCl_4$ ($\nu(W{=}O)$ 1030 cm^{-1}) und $[WOCl_5]^-$ ($\nu(W{=}O)$ ~960 cm^{-1} [63]) angetroffen. Da die negative Ladung sich vorwiegend in der Peripherie aufhält, wird die π-Bindung hier geschwächt, weil in den Anionen kein elektronenziehender N-(O-)Substituent vorhanden ist. Diese Hypothese wird durch die leichte langwellige Verschiebung der WCl_4-Banden von XVII und XVIII unterstützt.

Die zusätzliche Absorption bei 271 cm^{-1} ist die zum trans-Chloroliganden gehörende W-Cl-Valenzschwingung. Geringe Lageunterschiede bei den C-Cl-Banden gegenüber den Molekülen sind im wesentlichen auf die Ueberlagerung mit den Kationbanden zurückzu-

führen. Die Banden des Kations erweisen sich auch hier als sehr lagekonstant und werden deshalb in die Zuordnung nicht mit einbezogen (s. Abb. 15 und 16, Tab. 12).

5. N-chloralkylierte Nitridchloride des Rhenium(VI)

Auch mit Rheniumpentachlorid werden Nitride des sechswertigen Rheniums erhalten, von denen nur wenige Beispiele beschrieben sind [4, 20, 64]. N-substituierte Spezies sind vom Re(V) dargestellt worden [16, 65], vom sechswertigen Rhenium waren sie zu Beginn dieser Arbeit unbekannt.

$Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Re{\equiv}N\text{-}R$, R = CCl_3, C_2Cl_5,
XIX XX

sind braune Festkörper, die äußerst hydrolyseempfindlich, aber bei Kühlung unter Inertgas beständig sind. Aus Lösung (CH_2Cl_2) erhält man Einkristalle in Form durchscheinender brauner Nadeln.

5.1 Die Kristallstruktur von $Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Re{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5$

Die mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten ermittelte Kristallstruktur [44] zeigt völlige Isotypie zum Molybdänkomplex VII. Die Rheniumverbindung XX kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pbca = D_{2h}^{15} mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle (3723 registrierte Reflexe, R = 0,053) [66].

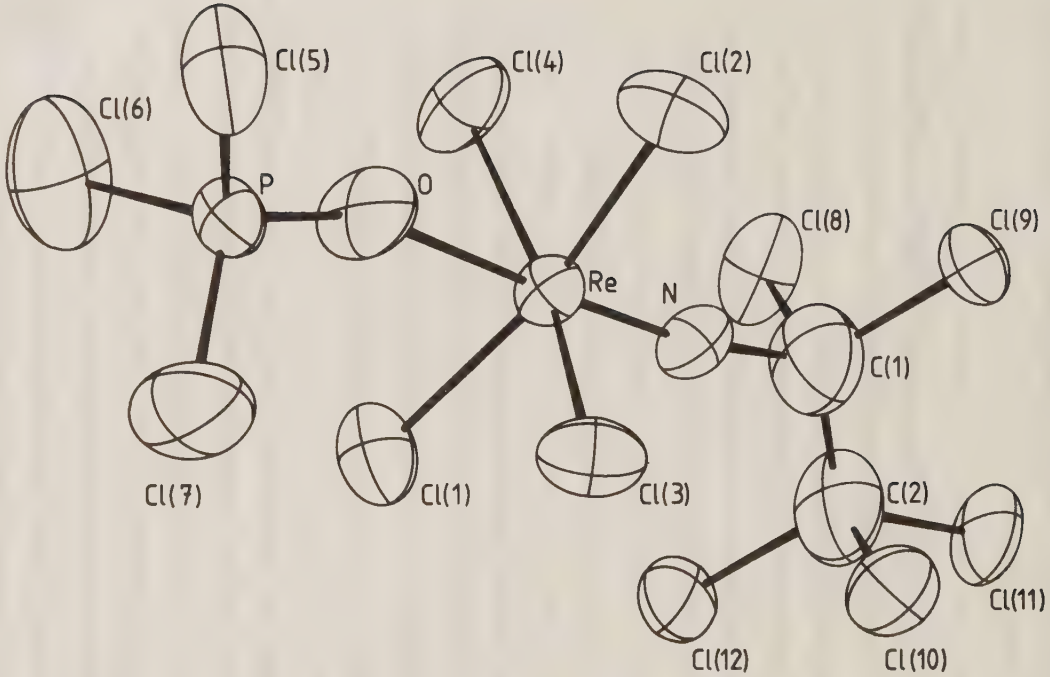


Abb. 17 Darstellung eines Moleküls von $Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Re{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5$

Tabelle 13.

Cl_3PO-(Cl_4)Re≡N-C_2Cl_5

Abstände [pm] und Winkel [Grad]

Standardabweichungen in Klammern hinter den Zahlenangaben

Re-N	169,1 (10)	Re-N-C(1)	168,9 (10)
Re-O	218,2 (10)	O-Re-N	177,4 (4)
Re-Cl(1)	230,2 (4)	P-O-Re	158,6 (6)
Re-Cl(2)	230,5 (4)	Cl(1)-Re-Cl(2)	164,9 (1)
Re-Cl(3)	231,1 (3)	Cl(3)-Re-Cl(4)	166,4 (1)
Re-Cl(4)	230,4 (4)	Cl(3)-Re-Cl(1)	88,7 (1)
P-O	143,4 (11)	Cl(3)-Re-Cl(2)	88,2 (1)
P-Cl(5)	191,3 (6)	Cl(1)-Re-Cl(4)	89,8 (1)
P-Cl(6)	191,0 (6)	Cl(2)-Re-Cl(4)	89,8 (1)
P-Cl(7)	193,2 (6)	O-P-Cl(5)	110,8 (5)
N-C(1)	148,4 (19)	O-P-Cl(6)	114,2 (5)
C(1)-C(2)	136,8 (25)	O-P-Cl(7)	113,2 (5)
		Cl(5)-P-Cl(6)	104,9 (3)
		Cl(5)-P-Cl(7)	106,5 (3)
		Cl(6)-P-Cl(7)	106,7 (3)
		N-C(1)-C(2)	111,5 (14)

In den diskreten Molekülen ist das Rhenium von vier Chloratomen, dem Nitridoliganden und in trans-Position zur Re≡N-Bindung vom Sauerstoff des $POCl_3$-Solvatmoleküls oktaedrisch koordiniert, so daß für die Baugruppe O-(Cl_4)Re≡N-C die lokale Symmetrie C_{4v} recht gut erfüllt ist. Der sehr kurze Re≡N-Abstand von 169 pm entspricht einer Dreifachbindung. Hiermit korreliert der weitgehend gestreckte Bindungswinkel Re≡N-C (169°), der nur geringfügig kleiner ist als bei der Molybdänverbindung und die sp-Hybridisierung am Stickstoff anzeigt. Es existieren erst wenige Vergleichswerte für Re≡N-Dreifachbindungslängen mit Re(VI), daher werden auch einige Beispiele mit anderen Oxidationsstufen angeführt (s. Tab. 14). Wegen der unterschiedlichen Oxidationszahlen und Koordinationsverhältnisse tritt die Re≡N-Dreifachbindung mit Längen von 160-180 pm naturgemäß in einem relativ weiten Bereich auf.

Durch den sterischen und elektronischen Anspruch des Nitridoliganden werden die vier äquatorialen Chloratome abgestoßen, so daß das Metall aus der Cl_4-Ebene in Richtung des Stickstoffs versetzt ist. Dieses läßt nur noch eine schwache Bindung mit dem Solvatmolekül zu. Im Vergleich zur isotypen Molybdänverbindung fällt jedoch der um 4 pm verkürzte

Tabelle 14.

Vergleich von Re≡N-Bindungslängen mit Dreifachbindung

Verbindung	r(Re≡N) [pm]	Oxidations-zahl (Re)	Lit.
$Cl_2(dppe)_2ReNNPh$	180	+3	[67]
$ReNCl_2(PPh_3)_2$	160	+5	[68]
$ReNCl_2(dppe)_3$	179	+5	[69]
$Ph_4As[ReNCl_4]$	162	+6	[20]
$[Ph_4As]_2[ReN(NCS)_5]$	166	+6	[64]
$[ReNCl_3 \cdot OPCl_3]_4 \cdot 2\ POCl_3$	168	+6	[39]
$Cl_3PO(Cl_4)ReNC_2Cl_5$	169	+6	[66]
$[ReNCl_4]_\infty$	158	+7	[12]

(dppe) = Tetraphenyläthylendiphosphin

Metall-Sauerstoff-Abstand auf. Für das d^1-System Re(VI) kann man eine Jahn-Teller-Stabilisierung als Ursache hierfür diskutieren, da die Re-O-Bindung entlang der vierzähligen Achse orientiert ist.

Die N-C- und C-C-Abstände entsprechen mit 148 und 137 pm einfachen σ-Bindungen. Die C_2Cl_5-Gruppe führt auch in diesem Fall starke thermische Schwingungen aus.

Diese Kristallstruktur bestätigt damit die bei $Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5$ und $[Cl_5W{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]^-$ beobachteten Strukturprinzipien.

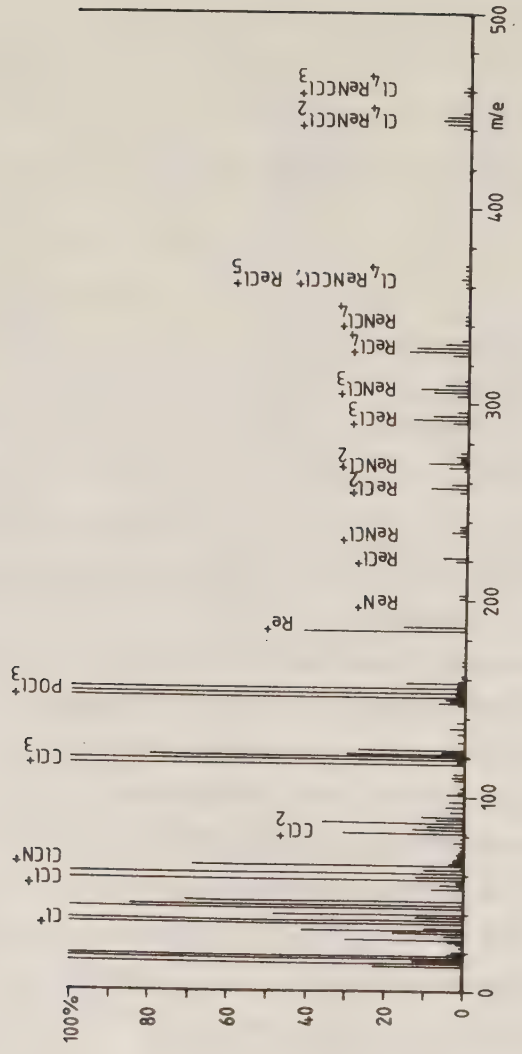
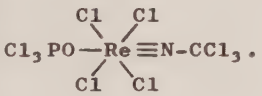


Abb. 18 Massenspektrum von Cl_3PO-$(Cl_4)Re{\equiv}N$-CCl_3

5.2 Das Massenspektrum von Cl_3PO-$(Cl_4)Re{\equiv}N$-CCl_3

Zur Absicherung der Strukturverhältnisse für das N-Trichlormethylderivat wurde ein Massenspektrum mit der Elektronenstoßionisationsmethode aufgenommen (70 eV, Quellentemperatur 110 °C, Einlaßtemperatur 196 °C, Abb. 18). Als größtes Fragment wird $Cl_4ReNCCl_3^+$ gefunden, das von $POCl_3$ befreite Molekülion. Nach weiteren Spezies mit intakter N-C-Bindung tritt überraschenderweise das Signal des $ReNCl_4^+$ auf, bei dem es sich um das thermisch sehr empfindliche Nitridchlorid des siebenwertigen Rheniums handelt [12]. Die weiteren Fragmente entsprechen den beiden auch für die analoge Wolframverbindung gefundenen Abbaureihen (s. S. 45) und bestätigen die Strukturformel



5.3 Die Infrarotspektren der Komplexe XIX und XX, Cl_3PO-$(Cl_4)Re{\equiv}N$-R, R = CCl_3, C_2Cl_5

Wegen der Isotypie mit den Molybdänkomplexen VI und VII sind die IR-Spektren mit denen der Rheniumverbindungen nahezu identisch. Die Metall-Stickstoff-Valenzschwingungen erscheinen wegen der Masseabhängigkeit des Kopplungseffektes mit 1212 cm^{-1}, XIX,

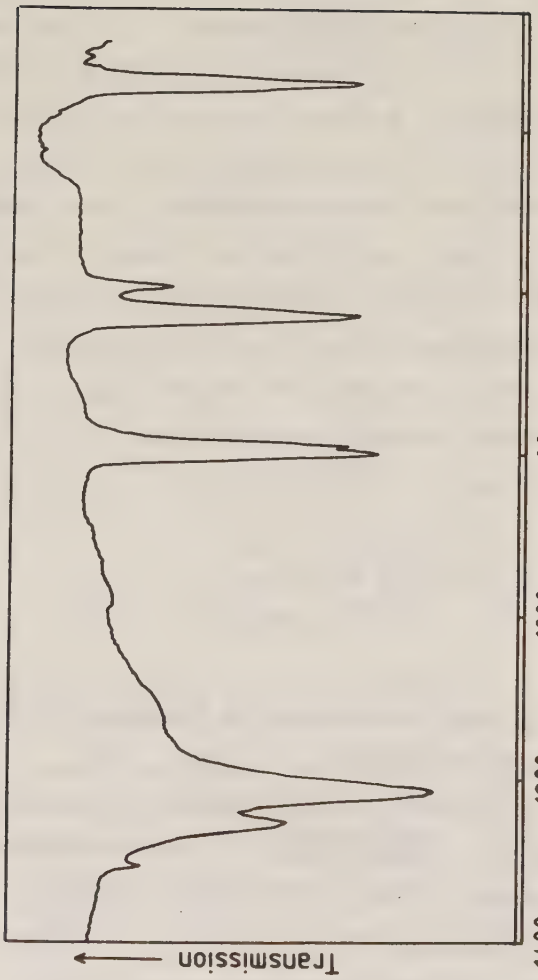


Abb. 19 Infrarotspektrum von Cl_3PO-$(Cl_4)Re{\equiv}N$-CCl_3

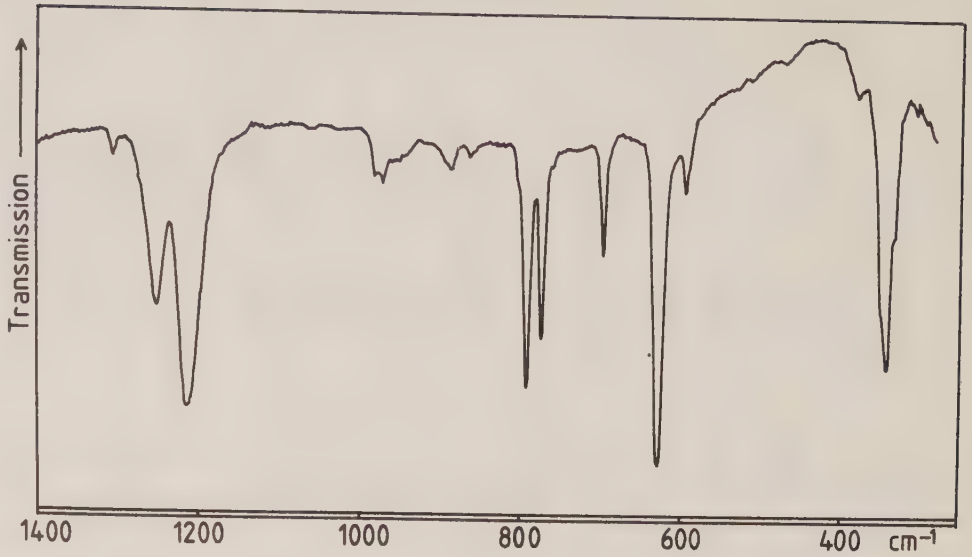


Abb. 20 Infrarotspektrum von Cl_3PO-$(Cl_4)Re{\equiv}N$-C_2Cl_5

Tabelle 15.

Infrarotspektren von Cl_3PO-$(Cl_4)Re{\equiv}N$-R

R = CCl_3		R = C_2Cl_5		
cm^{-1}	Int.*)	cm^{-1}	Int.	Zuordnung
1308	ss	1308	ss	
1252	st	1252	st	ν(P=O)
1212	sst	1213	sst	ν(Re≡N)
		981	s	ν(C-C)
		972	s	
880 ?		888	ss	ν(N-C)
870	ss	865	ss	
799	sst	792	st	$\nu_{as}(CCl_3)$
790	sst			
		773	st	$\nu_{as}(CCl_2)$
		699	m	$\nu_{s}(CCl_2)$
630	sst	630	sst	$\nu_{as}(PCl_3)$
595	s	597	s	$\nu_{s}(CCl_3)$
		381	ss	
		351	Schulter	δ(ClPO)
341	st	344	st	$\nu(ReCl_4)$
		335	Schulter	
310	ss	310	ss	$\nu_{s}(PCl_3)$

*) s. S. 24

und 1213 cm^{-1}, XX, etwas kurzwelliger als bei VI und VII, jedoch nicht so stark verschoben wie bei den Wolframverbindungen XVI und XVI, da es sich um ein d^1-System handelt und die d_π-p_π-Ueberlappung schlechter ist als bei einem d^0-System.

Die bei diesem Verbindungstyp ohnehin nur mit geringer Intensität auftretende N-C-Valenzschwingung wird für XIX nicht gefunden, bei XX liegt die sehr schwache Bande bei 888 cm^{-1}.

Eine Auflösung des $ReCl_4$-Systems entsprechend den Schwingungsrassen A_1 und E wird auch in diesen Fällen nicht beobachtet.

Die C-Cl-Banden zeigen die erwarteten Aufspaltungen für die Trichlormethyl- bzw. die Pentachloräthylgruppe. Die Frequenzwerte sind von denen der Molybdän- und Wolframverbindungen kaum verschieden.

Als Folge des kürzeren Re-O-Abstandes liegt die P=O-Valenzschwingung bei 1252 cm^{-1} um etwa 10 Wellenzahlen langwelliger verglichen mit VI und VII.

Die $\nu_{as}(PCl_3)$ erscheint infolgedessen extrem kurzwellig bei 630 cm^{-1}.

Die Tabelle 15 enthält die Zusammenfassung der Zuordnungen, die Abbildungen 19 und 20 zeigen die Spektren selbst. Die Tabelle 16 bringt einige Vergleichswerte für die Re≡N-Valenzschwingungsfrequenz.

Tabelle 16.

Vergleich von Re≡N-Valenzschwingungsfrequenzen

Verbindung	Oxidations-zahl (Re)	ν(Re≡N) [cm^{-1}]	Lit.
$[ReNCl_2(PEt_2Ph)_3]$	+5	1052	[70]
$[(PEt_2Ph)_3(Cl_3)ReN\text{-}BCl_3]$	+5	~1142	[71]
$ReNCl_3$	+6	1080	[4]
$[ReNCl_3 \cdot OPCl_3]_4 \cdot 2\ POCl_3$	+6	1071	[39]
$Ph_4As[ReNCl_4]$	+6	1085	[20]
$[ReNCl_4]_\infty$	+7	1019,1001	[12]
$Cl_3PO(Cl_4)ReNCCl_3$	+6	1212	[66]
$Cl_3PO(Cl_4)ReNC_2Cl_5$	+6	1213	[66]
$Ph_4As[Cl_5ReNCCl_3]$	+6	1240	diese Arbeit
$Ph_4As[Cl_5ReNC_2Cl_5]$	+6	1241	diese Arbeit

6. N-chloralkylierte Nitridochlorokomplexe des Rhenium(VI)

Aus den Rheniumverbindungen XIX und XX können mit Tetraphenylarsoniumchlorid bei schonenden Reaktionsbedingungen leicht die komplexen Anionen $[Cl_5Re{\equiv}N\text{-}R]^-$ erhalten werden:

$$Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Re{\equiv}N\text{-}R + Ph_4AsCl \longrightarrow [Ph_4As]^+[Cl_5Re{\equiv}N\text{-}R]^- + POCl_3 \quad (39)$$

$R = CCl_3,\ C_2Cl_5$

XXI XXII

Die Präparate sind hellbraune, sehr hydrolyseempfindliche Pulver, die unter Stickstoff bei Kühlung beständig sind. XXI schmilzt bei 235 °C, XXII bei 237 °C. Sie sind in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ löslich und können aus diesen Lösungsmitteln in kristalliner Form erhalten werden. Im unpolaren CCl_4 sind die ionischen Verbindungen praktisch nicht löslich.

6.1 Die Infrarotspektren der Komplexe XXI und XXII, $Ph_4As[Cl_5Re{\equiv}N\text{-}R]$, R = CCl_3, C_2Cl_5

In den IR-Spektren ist die der Re≡N-Valenzschwingung zuzuordnende Bande an ihrer Form deutlich von den übrigen Banden unterscheidbar. Sie ist mit 1240 cm^{-1}, XXI, bzw. 1241 cm^{-1}, XXII, gegenüber den Ausgangsverbindungen um 28 Wellenzahlen kurzwellig versetzt. Hierin äußert sich der abstoßende Einfluß der negativen Ladung auf das ungepaarte d-Elektron des sechswertigen Rheniums, das nun seinerseits die Elektronendichte in der π-Bindung heraufsetzt. Entsprechend kann die kurzwellige Verschiebung um 55 cm^{-1} interpretiert werden, die beim Vergleich der Komplexe IX mit Mo(VI) und X mit Mo(V) gefunden wird.

Der Chloroligand in trans-Stellung zur π-Bindung bewirkt die zusätzliche Re-Cl-Bande bei ~280 cm^{-1}, während das $ReCl_4$-System wie erwartet um 323 cm^{-1} beobachtet wird.

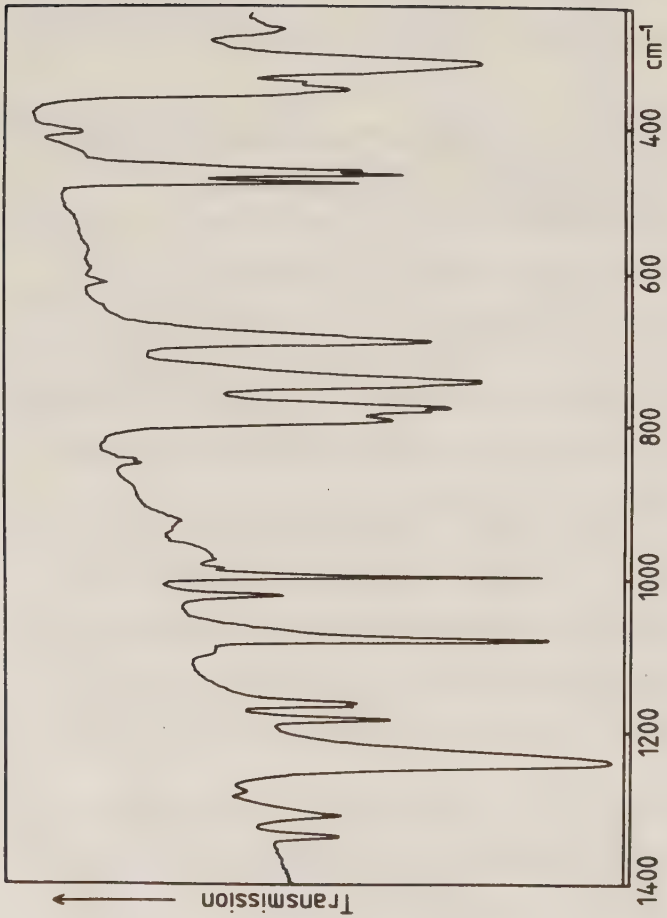


Abb. 21 Infrarotspektrum von $Ph_4As[Cl_5Re{\equiv}N\text{-}CCl_3]$

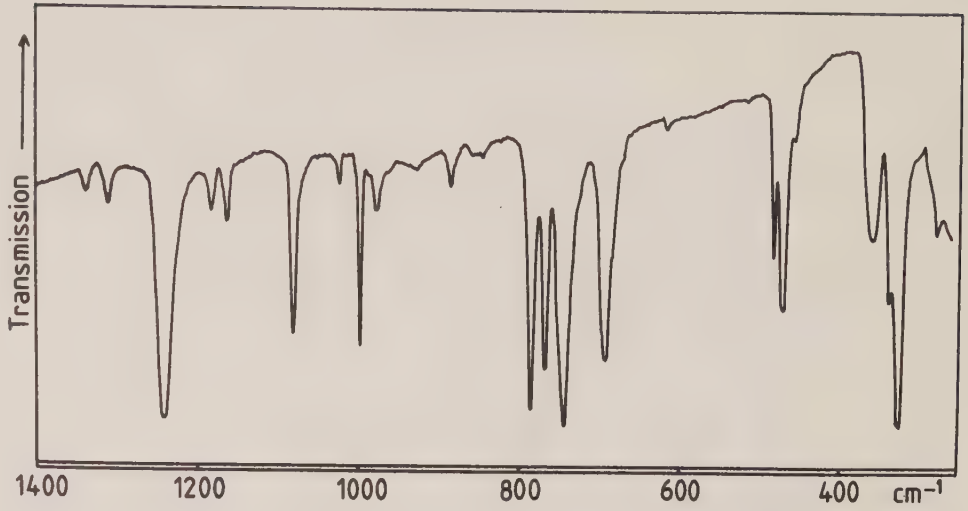


Abb. 22 Infrarotspektrum von $Ph_4As[Cl_5Re{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$

Tabelle 17.

Infrarotspektren von $Ph_4As[Cl_5Re{\equiv}N\text{-}R]$

R = CCl_3		R = C_2Cl_5		
cm^{-1}	Int.*)	cm^{-1}	Int.	Zuordnung**)
3040	s			
3040	s	3040	s	
1572	s	1574	s	
1480	m	1481	m	
1440	st	1440	st	
1338	s	1338	s	
1310	s	1310	s	
		1279	ss	
1240	sst	1241	sst	ν(Re≡N)
1185	m	1182	m	
1161	m	1162	m	
1080	st	1080	st	
1021	m	1022	m	
999	st	999	st	
		979	s	ν(C-C)
851	ss	885	ss	ν(C-N)
795	st	784	st	$\nu_{as}(CCl_3)$
		768	st	$\nu_{as}(CCl_2)$
781	st			

*)s. S. 24 **)s. S. 43

Fortsetzung von Tabelle 17.

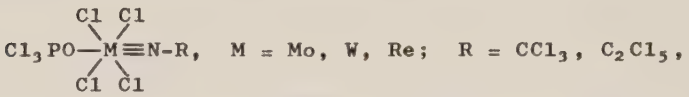
R = CCl_3		R = C_2Cl_5		
cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	Zuordnung
779	st			
741	sst	742	sst	
690	sst	692	sst	
		680	Schulter	$\nu_s(CCl_2)$
615	ss	618	ss	
		518	ss	
484	st	481	st	
471	st	470	st	
466	st	458	m	
418	ss			
360	st	358	st	
352	m			
		338	st	
323	sst	324	sst	$\nu(ReCl_4)$
		302	ss	
280	s	279	s	$\nu(ReCl)$

Die Banden der C-Cl-Valenzschwingungen werden von den Signalen des Kations größtenteils überlagert, die Lagen sind gegenüber den Ausgangsverbindungen kaum verändert.

In den Abbildungen 21 und 22 sind die Spektren dargestellt, die Tabelle 17 enthält die Zuordnungen.

7. Zusammenfassung

Die N-chloralkylierten Nitridchloride



die aus den entsprechenden Metallchloriden dargestellt werden konnten und welche die Metalle in der Oxidationsstufe +6 enthalten, weisen sehr ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften auf.

Die Verdrängung des Solvatliganden $POCl_3$ mit Chlorid gemäß

$$Cl_3PO\text{-}(Cl_4)M{\equiv}N\text{-}R + Ph_4AsCl \longrightarrow [Ph_4As]^+[Cl_5M{\equiv}N\text{-}R]^- + POCl_3 \quad (40)$$

wurde für alle Verbindungen realisiert. Eine Reduktion des Metalles unter Abspaltung eines Chloratomes ist prinzipiell möglich und durch die Darstellung des $Ph_4As[Cl_4Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$ bestätigt.

Die Hydrolyse führt zu Oxokomplexen unter Entfernung des Nitridoliganden. Mit dem Beispiel

$(Ph_4As)_2[(MoOCl_4)_2CH_3CN]$ wurde ein neuer Solvattyp mit zwei verschiedenen Anionen gefunden.

Die Nitridchloride und die Nitridoanionen enthalten Metall-Stickstoff-Dreifachbindungen, die durch Kristallstruktur- und spektroskopische Daten nachgewiesen wurden. Alle Molekülkomplexe und ihre Derivate sind aus ihren Lösungen gut kristallin zu erhalten, weshalb zu jedem Metall ein Kristallstrukturbeispiel vorgelegt werden kann. Im Vergleich zu unsubstituierten oder verbrückten Nitridhalogeniden bewirkt der N-Chloralkylrest eine gute Löslichkeit in CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 u.a., nur die ionischen Spezies sind im unpolaren CCl_4 unlöslich.

Die Eigenschaften der N-chloralkylierten Nitridchloride unterscheiden sich andererseits auch mit der Art des Metalls. Molybdän und Wolfram liegen in ihrer höchsten Oxidationsstufe vor (+6), Molybdän hat aber auch einen gut definierten fünfwertigen Zustand und neigt daher zu Redoxreaktionen, während Wolfram gegenüber solchen Einflüssen weitgehend inert ist. Für Rhenium(VI) als d^1-System besteht prinzipiell die Möglichkeit der Disproportionierung, womit die erhöhte Reaktivität seiner Verbindungen erklärt werden kann.

Verständlich ist daher, daß sich in der hier behandelten Verbindungsklasse das Rhenium zum Molybdän

ähnlicher verhält als zum Wolfram. Dieses äußert sich auch makroskopisch in der Farbe der Präparate. Alle Molybdän- und Rheniumverbindungen sind tiefgefärbt (braun bis schwarz), dagegen treten mit Wolfram leuchtend helle Farben auf (gelb bis rot). Ein bemerkenswerter Unterschied ist die Sublimierbarkeit der Komplexe $Cl_3PO\text{-}(Cl_4)W{\equiv}N\text{-}R$, während die analogen Molybdän- und Rheniumkomplexe bei thermischer Belastung zersetzt werden.

V. Experimenteller Teil

1. Stickstoff und Glasgeräte

Die Versuche erfordern Ausschluß von Luftfeuchtigkeit. Die Glasgeräte werden daher durch Ausheizen am Vakuum und mehrmaliges Spülen mit Stickstoff vorbehandelt. Der Stickstoff wird über eine Gasreinigungsanlage geleitet, bestehend aus 50 cm langen Rohren mit BTS-Katalysator, Silicagel, Kaliumhydroxid, Magnesiumperchlorat und Phosphorpentoxid.

2. Lösungsmittel

2.1 Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff

Technisches CH_2Cl_2 bzw. CCl_4 wird mit konz. H_2SO_4 und danach mit NH_3 ausgeschüttelt, 1 Tag über P_4O_{10} am Rückfluß gekocht, abdestilliert, mit Stickstoff gesättigt und unter Stickstoff aufbewahrt.
Sdp. 40 °C/760 Torr (CH_2Cl_2), 76,5 °C (CCl_4) [30]

2.2 Acetonitril, CH_3CN

Technisches CH_3CN wird 1 Std. über P_4O_{10} am Rückfluß gekocht und über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert. Sdp. 81,6 °C/760 Torr [30]
Absolutes Acetonitril ist äußerst hygroskopisch. Da die Versuche völlig wasserfreies Acetonitril erfordern, muß dieses sofort nach der Destillation

eingesetzt werden.

2.3 Trichloracetonitril, CCl_3CN

Das von der Fa. Fluka, Buchs, bezogene CCl_3CN wird 24 Std. über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt und über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert. Sdp. 85 °C.

2.4 Phosphoroxidchlorid, $POCl_3$

$POCl_3$ wird 2 Std. über P_4O_{10} am Rückfluß gekocht und destilliert. Sdp. 105 °C [30].

3. Andere Ausgangsstoffe

3.1 Tetraphenylarsoniumchlorid, $(C_6H_5)_4AsCl$

Das Monohydrat des Tetraphenylarsoniumchlorids $Ph_4AsCl \cdot H_2O$ (Riedel-de Haën, Seelze-Hannover) wird 4 Std. mit absolutem Toluol am Wasserabscheider behandelt, abfiltriert und bei 100 °C am Hochvakuum von restlichen Wasserspuren befreit.

3.2 Chloride von Mo, W, Re, V und Nb

Die Darstellung von $MoCl_5$, WCl_6, $ReCl_5$, VCl_4 und $NbCl_5$ erfolgte in Anlehnung an verschiedene beschriebene Verfahren [72-76]. Die verwendeten elementaren Metalle (Metallgesellschaft, Frankfurt a.M.) hatten eine Reinheit von ≥ 99,9 %.

Das Metallpulver wird in einem Quarzschiffchen in ein trockenes Quarzrohr eingebracht, in dem es vor

der Chlorierung zunächst mit Wasserstoff bei Rotglut 2 - 3 Std. von Oxidspuren befreit wird. Man kondensiert das Chlor vor der Verwendung in ein auf -78 °C (CH_3OH/CO_2) gekühltes Gefäß ein, um Sauerstoff zu entfernen. Das verdampfende Chlor wird über ein P_4O_{10}-Trockenrohr über das mit zwei Bunsenbrennern erhitzte Metall geleitet, bis alles reagiert hat. Man läßt im Chlorstrom erkalten.
Das Produkt hat bei sorgfältiger Ausführung der Präparation eine hohe Reinheit und kann im allgemeinen so für die Umsetzungen eingesetzt werden. Wegen der hohen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit empfiehlt es sich, die Chloride sofort weiterzuverarbeiten. Eine Lagerung ist in zugeschmolzenen Glasampullen unter trockenem Stickstoff oder Chlor möglich. Die Nachreinigung älterer Präparate erfolgt durch Sublimation bzw. Umkondensation (VCl_4) im Hochvakuum.

3.3 Chlorcyan, ClCN

Chlorcyan wird aus $K_2[Zn(CN)_4]$ mit Chlor nach Gl. (24) dargestellt. Für präparative Zwecke verwendet man die von K. Dehnicke für Umsetzungen mit Chlorazid beschriebene Apparatur [37, 2], die um einige zusätzliche Vorrichtungen erweitert wird (s. Abb. 23). Wegen der außerordentlichen Giftigkeit von Chlorcyan arbeite man nur unter einem gut ziehenden

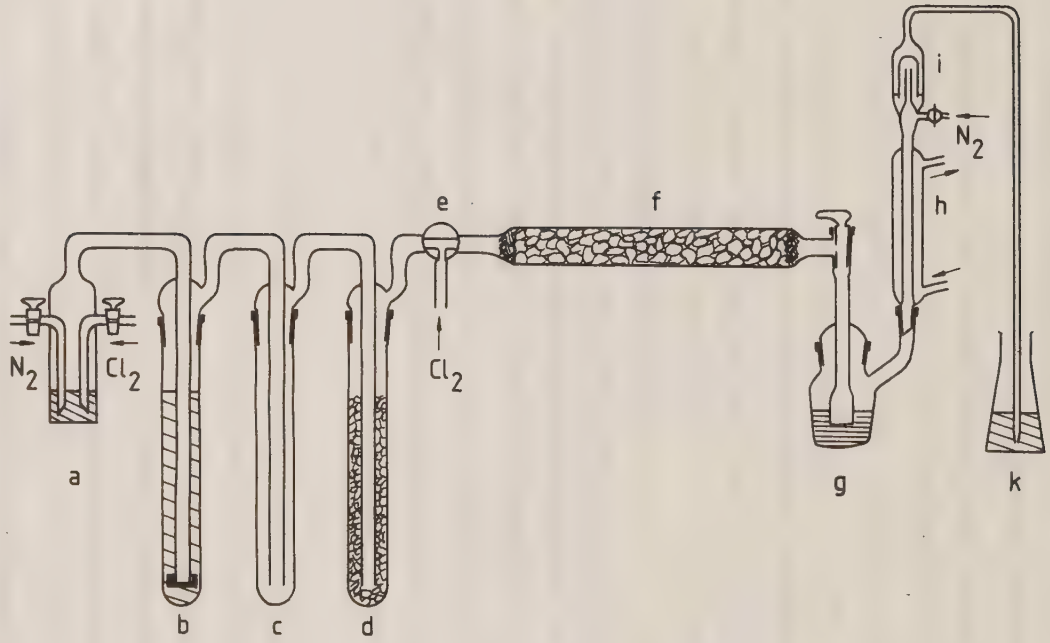


Abb. 23 Apparatur für Umsetzungen mit gasförmigem Chlorcyan

Abzug und benutze bei Manipulationen an der Apparatur einen Atemschutz mit Filter gegen Halogene.

Die Falle (b) enthält eine auf 15 °C gekühlte Suspension von techn. $K_2[Zn(CN)_4]$ (Merck, Darmstadt) in 100 ml H_2O. Für einen Ansatz von 10 mmol Metallchlorid nimmt man 6 g $K_2[Zn(CN)_4]$, d.i. ein etwa fünffacher Ueberschuß.

Zunächst spült man zur Entfernung des Sauerstoffes 30 Min. mit Stickstoff. Beim Durchleiten von Chlor entwickelt sich nach einiger Zeit Chlorcyan, das über zwei Zwischengefäße (c, d) und ein P_4O_{10}-Trockenrohr (f) (granuliertes P_4O_{10}, Baker, Groß-Gerau) direkt dem Reaktionskolben (g) zugeführt wird. Wegen des ausfallenden $Zn(CN)_2$ schäumt die Suspension in (b) im Laufe der Umsetzung, weshalb eine leere (c) und eine grobkörniges $CaCl_2$ enthaltende Falle (d) zwischengeschaltet sind. Zur Kontrolle des Gasstromes befindet sich am Ausgang der Apparatur ein Blasenzähler (i) mit H_2SO_4 als Sperrflüssigkeit und ein Gefäß (k) mit konz. NaOH zur Absorption von überschüssigem ClCN und Cl_2.

Das nach der beschriebenen Methode hergestellte Chlorcyan ist chlorfrei. Bei den Reaktionen, die zusätzliches Chlor erfordern, wird dieses über den Dreiwegehahn (e) beigemischt. Gelegentliche Druckschwankungen können über die zusätzlichen Stickstoffhähne ausgeglichen werden.

4. Umsetzungen mit Chlorcyan

Man stellt sich die bei den einzelnen Präparaten angegebene Metallhalogenid-Lösung her, gibt diese in den Reaktionskolben (g) der Apparatur und bringt sie auf die Reaktionstemperatur. Dann wird mit der Chlorcyanentwicklung und bei Bedarf mit der zusätzlichen Chloreinleitung (Mo, Re) begonnen.
Nach der Umsetzung wird die Apparatur noch 30 Min. mit Stickstoff gespült und die Lösung erkalten gelassen, wobei sich das Präparat in kristalliner Form ausscheidet und durch Filtration isoliert werden kann. Man wäscht mit wenig gekühltem CCl_4 und trocknet 2 Std. am Hochvakuum.
Aus dem Filtrat können nach dem Einengen noch weitere Kristallfraktionen gewonnen werden. Zur weiteren Reinigung und zur Gewinnung von Einkristallen kristallisiert man aus CH_2Cl_2 um.

4.1 N-trichlormethyl-Molybdän(VI)-nitridchlorid-Phosphoroxidchlorid-Solvat, $Cl_3PO-(Cl_4)Mo{\equiv}N-CCl_3$

4,24 g $MoCl_5$ (15,5 mmol) werden in 50 ml $POCl_3$ gelöst und bei 80 °C 2 Std. mit einem Gemisch $ClCN/Cl_2$ (1:1) umgesetzt. Es wird kein Farbwechsel beobachtet.
Lange schwarzgrüne Nadeln, die sehr hygroskopisch sind. Man bewahrt sie unter Stickstoff im Kühlschrank auf.

Ausbeute 5,17 g ≙ 63,7 % bez. $MoCl_5$

Analysen:

$MoCl_{10}CNPO$ (523,461 g/mol)

Ber.	Mo 18,33	Cl 67,73	P	5,92	%
Gef.	Mo 18,39	Cl 68,01	P	5,83	%

Ber.	C 2,29	N	2,68	%
Gef.	C 1,96	N	2,87	%

unter Verwendung von Kaliumcyanid:

Man benutzt einen Kolben mit Gaseinleitungs- und -ableitungsrohr und Rückflußkühler. Das KCN wird 30 Min. am Hochvakuum getrocknet.

Zu 2,30 g $MoCl_5$ (8,4 mmol) und 0,57 g KCN (8,7 mmol) werden 30 ml $POCl_3$ gegeben, die Lösung auf 80 °C erwärmt und 2 Std. ein langsamer Chlorstrom eingeleitet. Man verdrängt dann das Cl_2 mit N_2, filtriert noch heiß und bringt das Präparat durch Abkühlen auf 0 °C zur Kristallisation. Es wird wie beschrieben isoliert, jedoch verzichtet man wegen der Löslichkeit von KCN und KCl in $POCl_3$ auf weitere Kristallfraktionen.

Ausbeute 1,52 g ≙ 34,5 % bez. $MoCl_5$

Analysen:

$MoCl_{10}CNPO$ (523,461 g/mol)

Ber. Cl 67,73 C 2,29 N 2,68 %

Gef. Cl 68,05 C 2,02 N 2,75 %

4.2 N-trichlormethyl-Wolfram(VI)-nitridchlorid-Phosphoroxidchlorid-Solvat, Cl_3PO-$(Cl_4)W{\equiv}N$-CCl_3

4,58 g WCl_6 (11,5 mmol) werden in 50 ml $POCl_3$ suspendiert und bei 80 °C 2 Std. mit ClCN umgesetzt. Die Farbe der Lösung ändert sich im Verlauf der Reaktion von dunkelrot nach orangegelb.
Man erhält gelbe, tafelförmige, nur wenig hydrolyseempfindliche Kristalle, die bei Zimmertemperatur haltbar sind. Das Präparat sublimiert unzersetzt bei 110 °C/10^{-4} Torr, oberhalb von 155 °C wird $POCl_3$ unter Zersetzung abgegeben.
Ausbeute 5,58 g ≙ 76,5 % bez. WCl_6

Analysen:

$WCl_{10}CNPO$ (611,371 g/mol)

Ber. Cl 57,99 P 5,07 C 1,96 N 2,29 %

Gef. Cl 58,12 P 4,98 C 1,97 N 2,20 %

4.3 N-trichlormethyl-Rhenium(VI)-nitridchlorid-Phosphoroxidchlorid-Solvat, Cl_3PO-$(Cl_4)Re{\equiv}N$-CCl_3

Eine bei 0 °C hergestellte Lösung von 1,57 g $ReCl_5$ (4,31 mmol) in 30 ml $POCl_3$ wird bei 70 °C 2 Std. mit einem Gemisch ClCN/Cl_2 (1:1) umgesetzt. Es

tritt eine Farbänderung von dunkelrot nach rotbraun ein. Das Präparat wird in Form brauner, sehr hygroskopischer Kristallnadeln erhalten, die unter Kühlung aufbewahrt werden müssen.
Ausbeute 2,00 g ≙ 75,6 % bez. $ReCl_5$

Analysen:

$ReCl_{10}CNPO$ (613,721 g/mol)

Ber.	Cl 57,77	P 5,05	C 1,96	N 2,28	%
Gef.	Cl 59,12	P 5,16	C 1,21	N 2,62	%

5. Umsetzungen mit Trichloracetonitril

Man stellt sich die bei den einzelnen Präparaten angegebene Lösung des Metallchlorids in Trichloracetonitril her und gibt zu dieser die genannte Menge Phosphoroxidchlorid. Bei aufgesetztem Rückflußkühler wird sie auf die Reaktionstemperatur gebracht. Wenn eine Oxidation des Metalles erforderlich ist, leitet man während der Reaktion über P_4O_{10} getrocknetes Chlorgas ein. Nach der Umsetzung spült man mit N_2 und destilliert etwa 2/3 der Menge CCl_3CN ab. Beim Abkühlen fällt das Präparat in kristalliner Form aus und wird durch Filtrieren isoliert. Man wäscht mit wenig gekühltem CCl_4 und trocknet 2 Std. am Hochvakuum.
Das Filtrat liefert noch weitere Kristallfraktionen.

Die Präparate können aus CH_2Cl_2 umkristallisiert werden.

5.1 N-pentachloräthyl-Molybdän(VI)-nitridchlorid-Phosphoroxidchlorid-Solvat, $Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5$

10,71 g $MoCl_5$ (39,18 mmol) werden in 100 ml CCl_3CN gelöst und 10 ml $POCl_3$ zugegeben. Man erhitzt zum Sieden (ca. 85 °C) und leitet 3 Std. einen langsamen Chlorstrom ein.
Die schwarzen, sehr hygroskopischen Kristallnadeln werden unter Stickstoff im Kühlschrank aufbewahrt.
Ausbeute 19,96 g ≙ 84,0 % bez. $MoCl_5$

Analysen:

$MoCl_{12}C_2NPO$ (606,378 g/mol)

Ber.	Mo 15,82	Cl 70,16	P 5,11	%	
Gef.	Mo 17,58	Cl 71,95	P 5,11	%	

Ber.	C 3,96	N 2,31	%	
Gef.	C 3,03	N 1,55	%	

5.2 N-pentachloräthyl-Wolfram(VI)-nitridchlorid-Phosphoroxidchlorid-Solvat $Cl_3PO\text{-}(Cl_4)W{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5$

4,46 g WCl_6 (11,2 mmol), 40 ml CCl_3CN und 5 ml $POCl_3$

werden 2 Std. am Rückfluß erhitzt. Dabei wechselt die Farbe der Lösung von weinrot nach orangegelb. Man erhält gelbe, nur wenig hydrolyseempfindliche Kristalltafeln.

Ausbeute 6,08 g ≙ 78,2 % bez. WCl_6

Analysen:

$WCl_{12}C_2NPO$ (694,288 g/mol)

Ber.	Cl 61,28	P 4,46	C 3,46	N 2,02	%
Gef.	Cl 59,62	P 4,54	C 3,29	N 1,77	%

5.3 N-pentachloräthyl-Rhenium(VI)-nitridchlorid-Phosphoroxidchlorid-Solvat

$Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Re{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5$

Man läßt eine bei 0 °C hergestellte Lösung von 1,98 g $ReCl_5$ (5,46 mmol), 40 ml CCl_3CN und 5 ml $POCl_3$ unter Chloreinleitung 2 Std. bei 40 °C reagieren. Es wird keine Farbänderung beobachtet.

Das braune, sehr hygroskopische Kristallpulver wird unter Stickstoff im Kühlschrank aufbewahrt.

Ausbeute 2,90 g ≙ 76,4 % bez. $ReCl_5$

Analysen:

$ReCl_{12}C_2NPO$ (696,638 g/mol)

Ber.	Cl 61,07	P 4,45	C 3,45	N 2,01	%
Gef.	Cl 61,71	P 4,57	C 3,47	N 2,00	%

6. Chlorokomplexe der N-chloralkylierten Nitridchloride

Man wägt äquimolare Mengen Nitridchlorid und Tetraphenylarsoniumchlorid in einen Stickstoffkolben ein und gibt bei Eiskühlung gekühltes Methylenchlorid zu. Es tritt sofort vollständige Lösung ein unter Bildung des Nitridochlorokomplexes. Das CH_2Cl_2 wird bis zur Trockene am Vakuum abdestilliert und der Rückstand in CCl_4 aufgenommen. Man rührt 1 Std. bei Eiskühlung. Hierdurch wird restliches $POCl_3$ herausgelöst, die Präparate selbst sind in CCl_4 nahezu unlöslich. Man filtriert, wäscht mit CCl_4 und trocknet 2 Std. am Hochvakuum.

Die auf diese Weise erhaltenen Pulver können zur Herstellung von Einkristallen aus CH_2Cl_2 umkristallisiert werden.

6.1 N-trichlormethyl-pentachloronitridomolybdat(VI), Tetraphenylarsoniumsalz, $Ph_4As[Cl_5Mo{\equiv}N\text{-}CCl_3]$

0,516 g $Cl_3PO(Cl_4)MoNCCl_3$ (0,986 mmol) und 0,413 g Ph_4AsCl (0,986 mmol) werden wie beschrieben zur Reaktion gebracht.

Dunkelbraunes, hygroskopisches Pulver, schwarzbraune Kristallnadeln. Fp. 236 °C.

Ausbeute 0,58 g ≙ 74,3 % bez. $Cl_3PO(Cl_4)MoNCCl_3$

Analysen:

$MoCl_8AsC_{25}H_{20}N$ (788,925 g/mol)

Ber. Mo 12,16 Cl 35,95 C 38,06 %

Gef. Mo 13,73 Cl 35,31 C 37,95 %

Ber. H 2,56 N 1,78 %

Gef. H 2,63 N 1,07 %

6.2 N-pentachloräthyl-pentachloronitrido-molybdat(VI), Tetraphenylarsoniumsalz

$Ph_4As[Cl_5Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$

0,981 g $Cl_3PO(Cl_4)MoNC_2Cl_5$ (1,618 mmol) und 0,677 g Ph_4AsCl (1,617 mmol) werden wie beschrieben zur Reaktion gebracht.

Dunkelbraunes, hygroskopisches Pulver, braune Kristallnadeln. Fp. 236 °C.

Ausbeute 1,22 g ≙ 86,1 % bez. $Cl_3PO(Cl_4)MoNC_2Cl_5$

Analysen:

$MoCl_{10}AsC_{26}H_{20}N$ (871,845 g/mol)

Ber. Mo 11,00 Cl 40,66 C 35,82 %

Gef. Mo 9,31 Cl 37,28 C 35,29 %

Ber. H 2,31 N 1,61 %

Gef. H 2,15 N 1,53 %

6.3 N-trichlormethyl-pentachloronitridowolframat(VI), Tetraphenylarsoniumsalz, $Ph_4As[Cl_5W{\equiv}N\text{-}CCl_3]$

0,928 g $Cl_3PO(Cl_4)WNCCl_3$ (1,518 mmol) werden mit 0,636 g Ph_4AsCl (1,519 mmol) umgesetzt.

Orangerotes Pulver, leuchtend ziegelrote Kristalle. Fp. 180 °C. Das Präparat kann aus Acetonitril umkristallisiert werden.

Ausbeute 1,30 g ≙ 97,7 % bez. $Cl_3PO(Cl_4)WNCCl_3$

Analysen:

$WCl_8AsC_{25}H_{20}N$ (876,838 g/mol)

Ber.	Cl	32,35	C	34,25	H	2,30	N	1,59 %
Gef.	Cl	33,57	C	33,60	H	2,35	N	1,27 %

6.4 N-pentachloräthyl-pentachloronitridowolframat(VI), Tetraphenylarsoniumsalz, $Ph_4As[Cl_5W{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$

0,928 g $Cl_3PO(Cl_4)WNC_2Cl_5$ (1,452 mmol) werden mit 0,609 g Ph_4AsCl (1,455 mmol) zur Reaktion gebracht.

Orangerotes Pulver, leuchtend ziegelrote Kristalle. Fp. 205 °C. Das Präparat kann aus CH_3CN umkristallisiert werden.

Ausbeute 1,27 g ≙ 91,2 % bez. $Cl_3PO(Cl_4)WNC_2Cl_5$

Analysen:

$WCl_{10}AsC_{26}H_{20}N$ (959,755 g/mol)

Ber.	Cl 36,94	C 32,54	H 2,10	N 1,46	%
Gef.	Cl 36,24	C 32,71	H 2,18	N 1,21	%

6.5 N-trichlormethyl-pentachloronitridorhenat(VI), Tetraphenylarsoniumsalz, $Ph_4As[Cl_5Re{\equiv}N\text{-}CCl_3]$

0,300 g $Cl_3PO(Cl_4)ReNCCl_3$ (0,488 mmol) werden mit 0,205 g Ph_4AsCl (0,489 mmol) umgesetzt.

Hellbraunes, hygroskopisches Pulver, braune Kristalle. Fp. 235 °C. Das Präparat wird unter Kühlung aufbewahrt.

Ausbeute 0,32 g ≙ 73,7 % bez. $Cl_3PO(Cl_4)ReNCCl_3$

Analysen:

$ReCl_8AsC_{25}H_{20}N$ (879,191 g/mol)

Ber.	Cl 32,26	C 34,15	H 2,29	N 1,59	%
Gef.	Cl 34,05	C 34,20	H 2,27	N 1,30	%

6.6 N-pentachloräthyl-pentachloronitridorhenat(VI), Tetraphenylarsoniumsalz, $Ph_4As[Cl_5Re{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$

0,465 g $Cl_3PO(Cl_4)ReNC_2Cl_5$ (0,667 mmol) werden mit 0,280 g Ph_4AsCl (0,668 mmol) zur Reaktion gebracht.

Ockerbraunes, hygroskopisches Pulver, braune Kristalle. Fp. 237 °C.

Ausbeute 0,626 g ≙ 97,53 % bez. $Cl_3PO(Cl_4)ReNC_2Cl_5$

Analysen:

$ReCl_{10}AsC_{26}H_{20}N$ (962,105 g/mol)

Ber.	Cl 36,85	C 32,46	H 2,10	N 1,46	%
Gef.	Cl 37,63	C 30,78	H 2,00	N 1,16	%

7. Reduktionen mit Acetonitril

7.1 Tetraphenylarsonium-N-pentachloräthyl-tetrachloronitridomolybdat(V), $Ph_4As[Cl_4Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$

5,142 g $Ph_4As[Cl_5MoNC_2Cl_5]$ (5,90 mmol) werden in 50 ml absolutem CH_3CN gelöst und 30 Min. am Rückfluß gekocht. Man läßt abkühlen und stellt 8 Std. in den Kühlschrank. Die Farbe der Lösung wechselt in dieser Zeit von dunkelbraun nach gelbbraun. Das Lösungsmittel wird am Vakuum bis zur Trockene abdestilliert, der gelbe Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und umkristallisiert.

Das gelbe, hydrolyseempfindliche Pulver ist in CH_2Cl_2 und CH_3CN mit brauner Farbe löslich, die aus den Lösungen erhaltenen Kristalle sind gelbgrün.

Fp. 237 °C.

Ausbeute 4,63 g ≙ 93,8 % bez. $Ph_4As[Cl_5MoNC_2Cl_5]$

Analysen:

$MoCl_9AsC_{26}H_{20}N$ (836,392 g/mol)

Ber.	Cl 38,15	C 37,34	H 2,41	N 1,67	%
Gef.	Cl 38,75	C 36,11	H 2,60	N 1,79	%

7.2 Tetraphenylarsonium-tetrachloroxomolybdat(V)-Acetonitril-Solvat, $(Ph_4As)_2[(MoOCl_4)_2CH_3CN]$

Man löst 1,00 g $Ph_4As[Cl_5MoNC_2Cl_5]$ (1,15 mmol) in 20 ml CH_3CN, dem man 20 mg H_2O (1,15 mmol) zugesetzt hat, und kocht 30 Min. am Rückfluß. Das Lösungsmittel wird bis auf wenige ml am Vakuum abdestilliert. Nach mehrstündigem Stehen im Kühlschrank erhält man dunkelgrüne Einkristalle, die man abfiltriert, mit sehr wenig gekühltem CH_2Cl_2 wäscht und kurzzeitig am Hochvakuum trocknet.
Ausbeute ca. 200 mg ≙ 13 % bez. $Ph_4As[Cl_5MoNC_2Cl_5]$

Analysen:

$Mo_2O_2Cl_8As_2C_{50}H_{43}N$ (1315,247 g/mol)

Ber.	C 45,66	H	3,30	N	1,06 %
Gef.	C 45,62	H	3,22	N	1,05 %

8. Analytische Methoden

8.1 Infrarotspektren

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 457 von Nujol-Verreibungen zwischen CsBr-Platten aufgenommen. Die Abbildungen geben nur den Bereich von 1400 - 250 cm^{-1} wieder, in dem alle wesentlichen Absorptionen beobachtet werden.

8.2 Massenspektren

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte in der Abteilung für Massenspektrometrie des Fachbereichs

Chemie mit Geräten der Firma Varian vom Typ CH 7 und CH 711.

8.3 Kristallstrukturen

Die Gitterkonstanten wurden auf einem Syntex-$P2_1$-Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K_α-Strahlung gemessen und die Daten einer empirischen Absorptionskorrektur unterzogen.

Die Datensammlung erfolgte nach der ω-scan-Methode, gemessen wurde bis $2\theta \approx 50°$. Die Rechnungen wurden mittels des Eclipse 2000 (Data General), System XTL, ausgeführt. Die Strukturlösung erfolgte nach Patterson-Methoden.

Für $(Ph_4As)_2[(MoOCl_4)_2CH_3CN]$ wurden die röntgenographischen Messungen an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Fa. Enraf-Nonius mit monochromatischer Mo-K_α-Strahlung durchgeführt. Die Messung der Interferenzintensitäten erfolgte mit einem ω-$1/3\,\theta$-scan bis $\theta = 25°$. Die Daten wurden der Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur sowie einer Absorptionskorrektur unterzogen. Alle Berechnungen erfolgten an der Anlage Telefunken TR 440 mit den Programmen CADLP und SHELX.

8.4 Quantitative Analysen

Die Bestimmungen wurden größtenteils in der zentralen Routineanalytik des Fachbereichs Chemie ausgeführt.

Tabelle 18. Uebersicht über die in dieser Arbeit beschriebenen Präparate

	Beispiel Nr.	Formel	r(M≡N) [pm]	∢(M-N-C) [Grad]	ν(M≡N) [cm^{-1}]
1.	VI	$Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Mo{\equiv}N\text{-}CCl_3$			1202
2.	VII	$Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5$	169	172	1207
3.	VIII	$Ph_4As[Cl_5Mo{\equiv}N\text{-}CCl_3]$			1200
4.	IX	$Ph_4As[Cl_5Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$			1203
5.	X	$Ph_4As[Cl_4Mo{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$			1262
6.	XIV	$(Ph_4As)_2[(MoOCl_4)_2CH_3CN]$	165*)		1016,1001*)
7.	XV	$Cl_3PO\text{-}(Cl_4)W{\equiv}N\text{-}CCl_3$			1252
8.	XVI	$Cl_3PO\text{-}(Cl_4)W{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5$			1255
9.	XVII	$Ph_4As[Cl_5W{\equiv}N\text{-}CCl_3]$			1265
10.	XVIII	$Ph_4As[Cl_5W{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$	168	168	1268
11.	XIX	$Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Re{\equiv}N\text{-}CCl_3$			1212
12.	XX	$Cl_3PO\text{-}(Cl_4)Re{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5$	169	169	1213
13.	XXI	$Ph_4As[Cl_5Re{\equiv}N\text{-}CCl_3]$			1240
14.	XXII	$Ph_4As[Cl_5Re{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5]$			1241

*) (Mo=O)

VI. Literaturverzeichnis

[1] K. Dehnicke u. J. Strähle,
Z. anorg. allg. Chem. 339, 171 (1965)

[2] K. Dehnicke,
J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 809 (1965)

[3] J. Strähle u. K. Dehnicke,
Z. anorg. allg. Chem. 338, 287 (1965)

[4] K. Dehnicke, W. Liese u. P. Köhler,
Z. Naturforsch. 32b, 1487 (1977)

[5] K. Dehnicke,
Angew. Chem. 88, 612 (1976)

[6] K. Dehnicke u. P. Ruschke,
Z. Naturforsch. 33b, 750 (1978)

[7] U. Engelhardt, M. Feuerhahn u. R. Minkwitz,
Z. anorg. allg. Chem. 440, 210 (1978)

[8] K. Dehnicke u. N. Krüger,
Z. Naturforsch. 33b, 1242 (1978)

[9] W. Liebelt u. K. Dehnicke,
Z. Naturforsch. 34b, 7 (1979)

[10] K. Dehnicke u. W. Liebelt,
Z. anorg. allg. Chem., im Druck (1979)

[11] J. Strähle, U. Weiher u. K. Dehnicke,
Z. Naturforsch. 33b, 1347 (1978)

[12] W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker u. J. Strähle,
Z. Naturforsch. 34b, 693 (1979)

[13] K. Dehnicke, U. Weiher u. J. Strähle,
Z. Naturforsch. 32b, 1484 (1977)

[14] G.W.A. Fowles, K.C. Moss, D.A. Rice u. N. Rolfe,
J. Chem. Soc. Dalton 1973, 1871

[15] G.W.A. Fowles, D.A. Rice u. K.J. Shanton,
J. Chem. Soc. Dalton 1977, 1212

[16] G. La Monica u. S. Cenini,
Inorg. Chim. Acta 29, 183 (1978)

[17] K. Dehnicke u. W. Kolitsch,
Z. Naturforsch. 32b, 1485 (1977)

[18] B. Knopp, K.-P. Lörcher u. J. Strähle,
Z. Naturforsch. 32b, 1361 (1977)

[19] W. Liese u. K. Dehnicke,
Z. Naturforsch. 33b, 1061 (1978)

[20] J.L. Atwood, W. Liese u. K. Dehnicke,
Inorg. Chem., im Druck

[21] J. Strähle,
Z. anorg. allg. Chem. 375, 238 (1970)

[22] J. Strähle u. H. Bärnighausen,
Z. anorg. allg. Chem. 357, 325 (1968)

[23] M.G.B. Drew, K.C. Moss u. N. Rolfe,
Inorg. Nucl. Chem. Letters 7, 1219 (1971)

[24] E.O. Fischer u. U. Schubert,
J. Organomet. Chem. 100, 59 (1975)

[25] G.W.A. Fowles, D.A. Rice, N. Rolfe u.
R.A. Walton, Chem. Commun. 1970, 459

[26] E.I. Stiefel,
Progr. Inorg. Chem. 22, 1 (1977)

[27] M.G.B. Drew, G.W.A. Fowles, D.A. Rice u.
N. Rolfe, Chem. Commun. 1971, 231

[28] G.W.A. Fowles, D.A. Rice u. K.J. Shanton,
J. Chem. Soc. Dalton 1977, 2128

[29] G.W.A. Fowles, K.C. Moss, D.A. Rice u.
N. Rolfe, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 915

[30] Handbook of Chemistry and Physics, 58th ed.,
Hrsg. R.C. Weast, CRC-Press, Cleveland 1977

[31] vorgeschlagene Werte: Gesundheitsschädliche
Arbeitsstoffe, Hrsg. D. Henschler, Weinheim 1974

[32] G. Brauer, Handbuch der präparativen anorga-
nischen Chemie, F. Enke, Stuttgart 1978,
Bd. 2, S. 630

[33] G.H. Coleman, R.W. Leeper u. C.C. Schulze,
Inorg. Synth. 2, 90 (1946)

[34] W.L. Jennings u. W.B. Scott,
J. Amer. Chem. Soc. 41, 1241 (1919)

[35] H. Schröder,
Z. anorg. allg. Chem. 297, 296 (1958)

[36] A. Klemenc u. G. Wagner,
Z. anorg. allg. Chem. 235, 427 (1938)

[37] G. Brauer, Handbuch der präparativen anorga-
nischen Chemie, F. Enke, Stuttgart 1975,
Bd. 1, S. 463

[38] W. Musterle, J. Strähle, W. Liebelt u.
K. Lenticke, Z. Naturforsch. 32b, im Druck (1977)

[39] W. Musterle, J. Strähle, W. Liese u.
K. Lenticke, Z. Naturforsch. 33b, im Druck (1978)

[40] C.-I. Bränden u. I. Lindqvist,
Acta Chem. Scand. 17, 353 (1963)

[41] [illegible], K. Hallaer, K. El Essawi u.
K. Lenticke, Z. Kristallogr. 143, 231 (1976)

[42] V. Fernandez u. K. Lenticke,
Naturwiss. 62, 131 (1975)

[43] M.G.B. Drew u. E. Mandyczewsky,
J. Chem. Soc. (A) 1970, 2815

[44] D. Fenske, Universität Münster

[45] K. Lenticke, U. Weiher u. D. Fenske,
Z. anorg. allg. Chem., im Druck

[46] M.W. Bishop, J. Chatt, J.R. Dilworth,
M.B. Hursthouse u. M. Motevalli,
Chem. Commun. 1976, 780

[47] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung,
Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 220 ff.

[48] L.J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische
Konstitution, D. Steinkopff, Darmstadt 1955,
S. 205 ff.

[49] H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektro-
skopie in der anorganischen Chemie, Springer,
Berlin, Heidelberg, New York 1966, S. 70

[50] F. Weller, U. Müller, U. Weiher u. K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem., im Druck

[51] M.W. Duckworth, G.W.A. Fowles u. R. A. Hoodless, J. Chem. Soc. 1963, 5665

[52] F. Weller, Universität Marburg

[53] G. Ferguson, M. Mercer u. D.W.A. Sharp, J. Chem. Soc. (A) 1969, 2415

[54] M.G.B. Drew u. I.B. Tomkins, J. Chem. Soc. (A) 1970, 22

[55] M.G.B. Drew u. I.B. Tomkins, Acta Cryst. B 26, 1161 (1970)

[56] R.P. Cooney u. D.B. Frazer, Austr. J. Chem. 27, 1855 (1974)

[57] Y. Kawano, Y. Hase u. O. Sala, J. Mol. Struct. 30, 45 (1976)

[58] B.C. Bevan, J. Chatt, R.A. Head, P.B. Hitchcock u. G.J. Leigh, Chem. Commun. 1976, 509

[59] G.A. Heath, R. Mason u. K.M. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. 96, 259 (1974)

[60] W. Kolitsch u. K. Dehnicke, Z. Naturforsch. 25b, 1080 (1970)

[61] U. Weiher, K. Dehnicke u. D. Fenske, Z. anorg. allg. Chem., im Druck

[62] G. Huttner, H. Lorenz u. W. Gartzke, Angew. Chem. 86, 667 (1974)

[63] Halides of the Transition Elements, Halides of the Second and Third Row Transition Metals, Hrsg. J. H. Canterford u. R. Colton, J. Wiley, London, New York, Sydney 1968, S. 221 u. 242

[64] M.A.A.F. de C.T. Carrondo, R. Shakir u. A.C. Skapski, J. Chem. Soc. Dalton 1973, 844

[65] M.W. Bishop, J. Chatt u. J.R. Dilworth, J. Chem. Soc. Dalton 1979, 1

[66] U. Weiher, K. Dehnicke u. D. Fenske, Z. anorg. allg. Chem., im Druck

[67] V.F. Duckworth, P.G. Douglas, R. Mason u. B.L. Shaw, Chem. Commun. 1970, 1083

[68] R.J. Doedens u. J.A. Ibers, Inorg. Chem. 6, 204 (1967)

[69] P.W.R. Corfield, R.J. Doedens u. J.A. Ibers, Inorg. Chem. 6, 197 (1967)

[70] J. Chatt, J.D. Garforth, N.P. Johnson u. G.A. Rowe, J. Chem. Soc. 1964, 1012

[71] J. Chatt u. B.T. Heaton, Chem. Commun. 1968, 274

[72] G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, F. Enke, Stuttgart 1962, Bd. 2, S. 1140, 1228, 1239 u. 1289

[73] S.Y. Tyree jr., Inorg. Synth. 4, 104 (1953)

[74] A.J. Leffler u. R. Penque, Inorg. Synth. 12, 187 (1970)

[75] W. Liese,
Diss. Universität Marburg 1978

[76] W. Geilmann, F.W. Wrigge u. W. Biltz,
Z. anorg. allg. Chem. 214, 244 (1933)

Ulrich Weiher

31. 5. 1952	geboren als Sohn des Polizeihauptmeisters i.R. Ernst Weiher und seiner Ehefrau Hedwig in Rheine, Kr. Steinfurt
April 1959	Besuch der Martin-Luther-Schule in Münster (Westf.)
April 1963	Besuch des Konrad-Schlaun-Gymnasiums (städt. math.-naturw. und neuspr. Gymnasium) in Münster
24. 5. 1971	Abitur
15.10. 1971	Beginn des Studiums der Chemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
11.10. 1974	Diplom-Vorprüfung
1974	Wechsel an die Philipps-Universität Marburg
17.12. 1976	mündliche Diplomprüfung in den Fächern Physikalische Chemie, Anorganische Chemie und Analytische Chemie
Januar 1977	Eintritt in den Arbeitskreis von Prof. Dr. K. Dehnicke und Beginn der Diplomarbeit im Fach Anorganische Chemie
1. 9. 1977	Abschluß der Diplomarbeit mit dem Titel "Die Reaktion des Stickstofftrichlorids mit Molybdänhexacarbonyl" und Erlangung des Grades eines Diplom-Chemikers
1. 10. 1977	Beginn der vorliegenden Arbeit unter Anleitung von Prof. Dr. K. Dehnicke

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom 1. Oktober 1977 bis 11. Mai 1979.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Kurt Dehnicke, danke ich für die Aufgabenstellung, für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen sowie für sein stetes Interesse bei der Durchführung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Doz. Dr. Dieter Fenske und Herrn Dr. Frank Weller für die Ausführung der Kristallstrukturanalysen, und meinen Kollegen und Freunden Herrn Dr. Werner Liese und Herrn Wolfgang Liebelt für die hervorragende Zusammenarbeit.

Ferner danke ich folgenden Damen und Herren:
R. Hetche-Schmid, R. Pfeiffer, I. Achtznick, Dr. R. Schmitt, F. Schmock, Prof. Dr. U. Müller, Prof. Dr. J. Strähle, Dr. J. Müller, H. Schwab, K. Kunkel, K. Wittkamp, R. Löβberg, P. Ruschke, N. Krüger, C. Schumacher, K. Stutz und G. Waigandt.